

Technische Universität Ilmenau

Systematische Untersuchung zur Steuerung der Morphologie in Polymer-Fulleren- Heteroübergangssolarzellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt an der

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

von

Dipl.-Ing. Christian Kästner

Eingereicht am:	21.10.2014
Betreuender Hochschullehrer:	Prof. Dr. Gerhard Gobsch
Wissenschaftlicher Betreuer:	Dr. Harald Hoppe
Gutachter:	Prof. Dr. Gerhard Gobsch PD Dr. Daniel A. M. Egbe PD Dr. Wichard J. D. Beenken

**Gefördert durch die Thüringer Landesgraduiertenschule für Photovoltaik und die
Deutsche Forschungsgemeinschaft**

PhotoGrad

DFG Deutsche
Forschungsgemeinschaft

Kurzzusammenfassung

Die organische Photovoltaik zeigt mehr und mehr ihr Potential zur marktwirtschaftlichen Konkurrenzfähigkeit gegenüber etablierten anorganischen Dünnschichtsolarzellen. Die Vorteile der Polymersolarzellen sprechen hierbei für sich: die Kombination aus Flexibilität, geringem Gewicht, potentieller Halbtransparenz und sehr hohem Produktionsdurchsatz kann momentan in seiner Gesamtheit von keiner anderen Technologie erreicht werden. Auch die bislang niedrige Energiekonversionseffizienz organischer Solarzellen kann durch die fortschreitende Materialentwicklung und Optimierung der Prozessierungsmethoden mit der Effizienz etablierter anorganischer Dünnschichtphotovoltaik konkurrieren. Die Selbstorganisation, d.h. Phasenseparation und Aggregation/Kristallisation der eingesetzten photoaktiven Materialien, vor, während und nach der Abscheidung zu photovoltaisch aktiven dünnen Schichten aus der gemeinsamen Lösung, spielt bei der Leistungsoptimierung eine wesentliche Rolle. Die somit ausgebildete Morphologie der photoaktiven Schicht ist von fundamentaler Bedeutung für die Generation von freien Ladungsträgern und deren Transport und folglich auch für Leistungsverluste durch Rekombination, sofern Ladungsträgertrennung und Transport nicht effektiv stattfinden können. Es ist bekannt, dass die Phasenseparation in reine Polymerphasen für den Transport der Löcher sowie reine Fullerenphasen für den Transport der Elektronen ebenso von Bedeutung ist wie die Ausbildung einer homogenen Mischphase für die Erzeugung der freien Ladungsträger. Idealerweise liegen die Transportphasen aggregiert/kristallin und die Mischphase amorph vor. Dann ergibt sich eine energetisch sinnvolle Organisation der Materialphasen, sodass die Generation freier Ladungsträger maximiert und deren Rekombination minimiert wird.

In der vorliegenden Arbeit werden genau diese morphologischen Einflüsse, Phasenseparation und Aggregation der Materialien, untersucht. Insbesondere der Einfluss der strukturellen Ordnung der reinen Polymerphase auf die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzelle steht hier im Vordergrund. Durch die gezielte Ausnutzung der Materialeigenschaften der eingesetzten Polymere konnten gezielt und kontrolliert Phasenseparation und Aggregation gesteuert und deren Einfluss auf die Solarzellparameter untersucht werden. Es wird gezeigt, wie die Morphologie von Polymer-Fulleren-Heteroübergangssolarzellen im Detail durch die Fullenderivatisierung, die Lösungskonzentration und das Polymer:Fulleren-Mischungsverhältnis ebenso wie das Polymer:Polymer-Mischungsverhältnis in einer ternären Mischung mit dem Fulleren gezielt manipuliert werden kann. Mittels feinskalierter Parametervariationen konnten sehr systematische Variationen in der Morphologie induziert werden. Dies ermöglichte eine gezielte, optimierte Proportionierung eines Dreiphasensystems aus getrennt aggregierten Po-

lymer- und Fullerenphasen für den Ladungstransport sowie einer homogenen Polymer:Fulleren-Mischphase zur freien Ladungsträgergeneration. Die vorgestellten Methoden zur qualitativen und quantitativen Beschreibung der polymeren Ordnung sowie der Phasenseparation des Polymers vom Fullerenderivat ermöglichen tiefere Einblicke in die Volumenmorphologie. Die quantitative Analyse von Absorptions-, Photo- und Elektrolumineszenzspektren hat sich hier als besonders einfach zu handhabende Methode erwiesen. Mit der Unterstützung von Röntgenbeugung (GiWAXS) und AFM-Messungen ist es möglich, eine sehr genaue Vorstellung von der dreidimensionalen Schichtmorphologie zu erhalten. Insbesondere die Elektrolumineszenzspektroskopie ermöglichte erstmalig einen tieferen Einblick in die Nanomorphologie an den Grenzflächen zwischen geordneten Polymer- und Fullerendomänen sowie ungeordneten Polymer:Fulleren-Mischphasen. Die Einflüsse der Morphologie auf die Solarzeleigenschaften konnten letztendlich in Verbindung mit der Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien (I-V) und der externen Quanteneffizienz (EQE) abgeleitet werden. Damit konnte das vorgestellte Bild der hypothetisch optimalen Morphologie bestehend aus wohldimensionierten reinen geordneten Ladungstransportphasen sowie ungeordneten homogenen Mischphasen als Rekombinationsbarriere und Generationsschicht für freie Ladungsträger nachgewiesen werden. Der vorgestellte kombinierte Ansatz zur Morphologiebeschreibung ist bislang einzigartig und ermöglicht, abgesehen von den GiWAXS-Messungen, in Zukunft eine einfache und schnelle Analyse der Aktivschichtmorphologie. Darüber hinaus wird in dieser Arbeit ein tieferes Verständnis der Beziehung zwischen den Struktureigenschaften der photoaktiven Schicht und der Solarzellfunktion entwickelt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	7
2.	Grundlagen	14
2.1	Konjugierte Polymere	14
2.2	Ladungsträgergeneration durch Photoabsorption	15
2.3	Exzitonentrennung in freie Ladungsträger	16
2.4	Ladungsträgertransport	19
2.5	Offene Klemmspannung	19
2.6	Ersatzschaltbild der Solarzelle	20
2.7	Solarzellcharakterisierung	22
2.7.1	Elektrische Eigenschaften	22
2.7.2	Optische/elektrooptische Eigenschaften und qualitative Beschreibung der Morphologie	26
2.7.3	Quantitative Beschreibung der Morphologie	32
3.	Ergebnisse	36
3.1	Einfluss stark variierender Fullerenderivatisierung	36
3.1.1	Motivation	36
3.1.2	Probenpräparation	37
3.1.3	Diskussion der Ergebnisse	39
3.1.4	Teilzusammenfassung	53
3.2	Einfluss der Esterkettenlänge am Fullerenderivat	55
3.2.1	Motivation	55
3.2.2	Probenpräparation	55
3.2.3	Diskussion der Ergebnisse	56
3.2.4	Teilzusammenfassung	61
3.3	Steuerung der Polymeraggregation und Phasenseparation	62
3.3.1	Motivation	62
3.3.2	Probenpräparation	64
3.3.3	Diskussion der Ergebnisse	65
3.3.4	Teilzusammenfassung	75
3.4	Steuerung der Domänengrößen durch die ternäre Mischung eines teilkristallinen und eines amorphen Copolymerderivates mit PCBM	77
3.4.1	Motivation	77
3.4.2	Probenpräparation	78
3.4.3	Diskussion der Ergebnisse	79
3.4.4	Teilzusammenfassung	102
4.	Zusammenfassung und Ausblick	104
5.	Literaturverzeichnis	106
	Eigene Veröffentlichungen	113
	Danksagung	115

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary units (beliebige Einheiten)
A	Absorption, Amplitude
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskopie)
AM	air mass
AnE-PV	Poly[1,4-(2,5-dialkyloxyphenylen)-ethinylen-9,10-anthracenylen-ethinylen-1,4-(2,5-dialkyloxyphenylen)-vinylen-1,4-(2,5-dialkyloxyphenylen)-vinylen]
BBR	Band-zu-Band-Rekombination
BHJ	bulk heterojunction (Volumenheteroübergang)
c	Lichtgeschwindigkeit
CB	Chlorbenzol
CF	Chloroform
CT	charge transfer (Ladungstransfer)
CTE	charge transfer exciton (Ladungstransferexziton)
d	Netzebenenabstand
d_{inter}	Polymerzwischenschichtstapelabstand
$d_{\pi-\pi}$	Polymer- π - π -Stapelabstand
DOS	Zustandsdichte
e	Elementarladung des Elektrons, Eulersche Zahl
E_0	Grundzustandsenergie
E_F	Fermienergie
$E_{F,e}$	Quasifermienergie der Elektronen
$E_{F,h}$	Quasifermienergie der Löcher
E_g	energetische Bandlücke
EL	Elektrolumineszenz
EQE	externe Quanteneffizienz
FF	Füllfaktor
GiWAXS	Grating incidence Wide Angle X-Ray Scattering (Weitwinkelaufgelöste Röntgenstreuung im streifenden Einfall)
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
HOMO	highest occupied molecular orbital
I	Intensität
I_0	Ausgangsintensität
I_D	Diodenstrom
I_{Ph}	Photostrom
I_S	Diodensättigungsstrom
ITO	indium tin oxide (Indiumzinnoxid)
I-V	Strom-Spannung
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte
J-V	Stromdichte-Spannung
k_B	Boltzmannkonstante
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
n	Diodenidealitätsfaktor, Beugungsordnung
O.D.	optische Dichte
OPV	organische Photovoltaik
P	Leistung
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PCBM	[6,6]-phenyl-C61-Butansäuremethylester

P_{CSO}	parameter of combined structural order
PEDOT:PSS	Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat
PL	Photolumineszenz
PPE	Poly(Phenylene-Ethynylene)
PPV	Poly(Phenylene-Vinylene)
PV	photovoltaisch
q	Streuvektor
R	Reflexion
R_P	Parallelwiderstand
R_S	Serienwiderstand
S_i	Huang-Rhys-Parameter
SRH	Shockley-Read-Hall
T	absolute Temperatur, Transmission
U/min	Umdrehung pro Minute
U_D	Diodenspannung
U_{th}	thermische Spannung
UV	Spektralbereich der ultravioletten elektromagnetischen Strahlung
Vis	Spektralbereich der sichtbaren elektromagnetischen Strahlung
V_{OC}	offene Klemmspannung
wt.-%	Gewichtsprozent
Ψ	horizontaler Streuwinkel
α_f	Streuwinkel
η	Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ν_i	i-ter Übergang aus dem Grundzustand
θ, α_i	Einfallswinkel
σ	Unordnungsparameter
ω	Kreisfrequenz
ω_P	Kreisfrequenz der resonanten Phononkopplung

1. Einleitung

Der weltweit stetig wachsende Energiekonsum (siehe Abbildung 1) wird aufgrund schrumpfender Vorkommen an fossilen Energieträgern, wie Erdöl, Erdgas und Kohle, langfristig zu Versorgungsengpässen führen. Dieser Zustand kann durch den erhöhten Einsatz regenerativer Energien abgefangen werden. Neben Energie aus Wind- und Wasserkraft, Biomasse und Geothermie kann die Solarenergie einen beachtlichen Anteil am Energiemix darstellen (Abbildung 1). Bereits seit den 50er Jahren wird an anorganischen Solarzellen geforscht. Aufgrund konsequenter Forschung und technologischen Fortschritts, erreichen moderne siliziumbasierte Solarzellen Wirkungsgrade bis 20% (Handelsware; Laborwerte liegen bei 28%)¹, was heute schon zu einer weitverbreiteten Nutzung geführt hat. In vielen Anwendungen und Einsatzbereichen steht die klassische anorganische Solarzelle jedoch vor technischen Problemen, die größtenteils durch die Materialeigenschaften, wie mechanische Stabilität, bestimmt sind. Insbesondere der Einsatz an hochflexiblen und unförmigen Oberflächen ist mit diesen Materialien nur schwer möglich. Neben der anorganischen Dünnschichtsolarzellentechnologie stellen die organischen Solarzellen eine Alternative dar. Sie zeichnen sich im Gegensatz zu den anorganischen Solarzellen durch ihr geringes Gewicht, hohe Flexibilität und zukünftig niedrige Produktionskosten aus. Als organische Materialien kommen größtenteils halbleitende Polymere zum Einsatz.

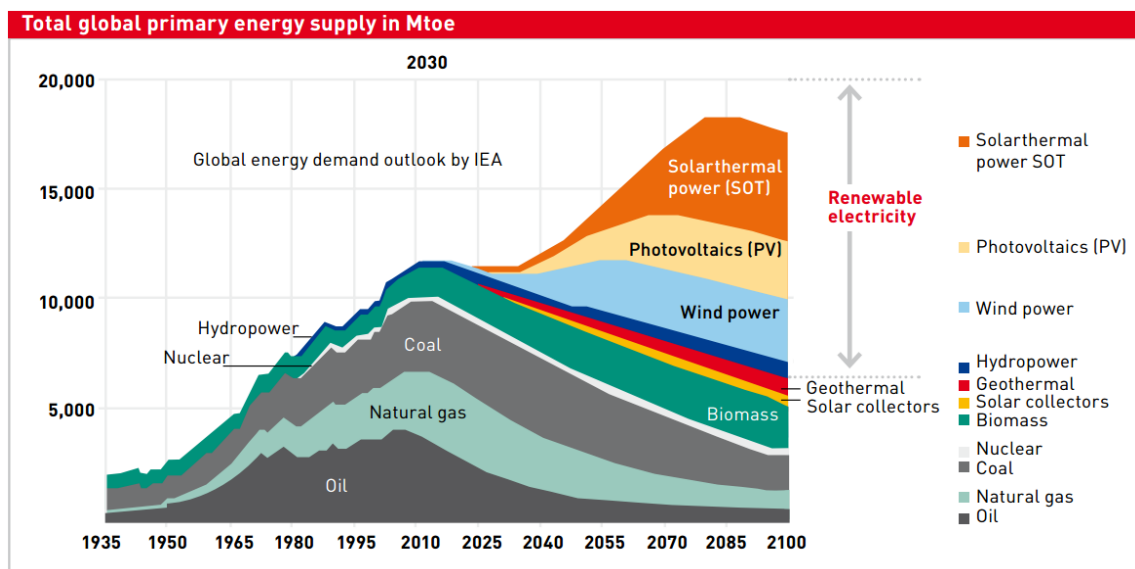


Abbildung 1: Prognose des wachsenden Energiebedarfs bis 2100. (Quelle: 2)

Angesichts der Materialeigenschaften und dem resultierenden Einsatzpotential, erreicht

die auf konjugierten Polymeren basierende organischen Photovoltaik (OPV) in den letzten Jahren steigendes Forschungs-³⁻⁵ wie auch kommerzielles⁶ Interesse, da sie eine Nutzung der Sonnenstrahlung mittels mechanisch flexibler⁷⁻⁹ und halbtransparenter¹⁰⁻¹² Solarzellen bei potenziell niedrigen Kosten¹³⁻¹⁵ darstellt und somit eine theoretisch geringe energetische Amortisationszeit¹⁶⁻¹⁸ aufweist.

Ein Nachteil halbleitender Polymere, im Gegensatz zu klassischen anorganischen Halbleitern, ist die Ladungsträgertrennung aufgrund der hohen Exzitonenbindungsenergie (Coulomb-Anziehung zwischen photogenerierten Elektron-Loch-Paaren). Erst durch den Einsatz spezieller Akzeptormaterialien (in der Regel Fullerenderivate) konnte diese Hürde überwunden werden. Somit basiert die erfolgreiche Entwicklung der organischen Photovoltaik maßgeblich auf dem Konzept der binären Donator/Akzeptor-Volumenheterogemische (engl.: bulk heterojunction – BHJ).^{19,20} Hierbei wird dem Donatorpolymer der Elektronenakzeptor beigemischt und es stellt sich ein inniger Kontakt zwischen beiden Materialien auf der Nanometerskala ein. Dadurch kann das Elektron leicht auf den Akzeptor übertragen und das Exziton getrennt werden.

Des Weiteren führten stetige Anstrengungen in der Materialforschung zu einer konsequenten Weiterentwicklung verbesserter Donatorpolymere,²¹⁻²³ sowie weiterer geeigneter Fulleren-basierter Akzeptoren.²⁴⁻²⁶ Die Wirkungsgrade aktueller Polymersolarzellen konnten so auf derzeit über 10% gesteigert werden.¹

Die morphologische (griech. Μορφή *morphé Gestalt, Form* und *logos Lehre*) Ausbildung des Heteroübergangs zwischen den Donatorpolymeren und den Fullerenderivat-Akzeptoren bestimmt maßgeblich die Ladungstrennung und den Ladungstransport im Heterogemisch.²⁷ Sie vollzieht sich größtenteils durch Selbstorganisation und wird von vielen, nur selten bzw. schwer kontrollierbaren, Parametern gesteuert.^{28,29} Der Einfluss der Morphologie ist jedoch weitreichend. So beeinflusst sie wesentlich die Photoabsorption und Ladungsträgergeneration³⁰⁻³³ (siehe 2.2) sowie Exzitonentrennung^{19,20} (siehe 2.3) und den freien Ladungsträgertransport³⁴⁻³⁶ (siehe 2.4). Über die Auswirkungen der Nanomorphologie des Volumenheterogemisches auf den Wirkungsgrad der OPV wurden bereits viele Studien durchgeführt. So hat sich das allgemein akzeptierte Modell reiner, möglichst kristalliner Donator- und Akzeptorphasen für den Ladungstransport und einer homogen durchmischten amorphen Donator:Akzeptor-Phase für die Ladungstrennung als Bild einer idealen Morphologie durchgesetzt. Eine schematische Darstellung einer derart optimierten Morphologie ist in Abbildung 2 gezeigt.

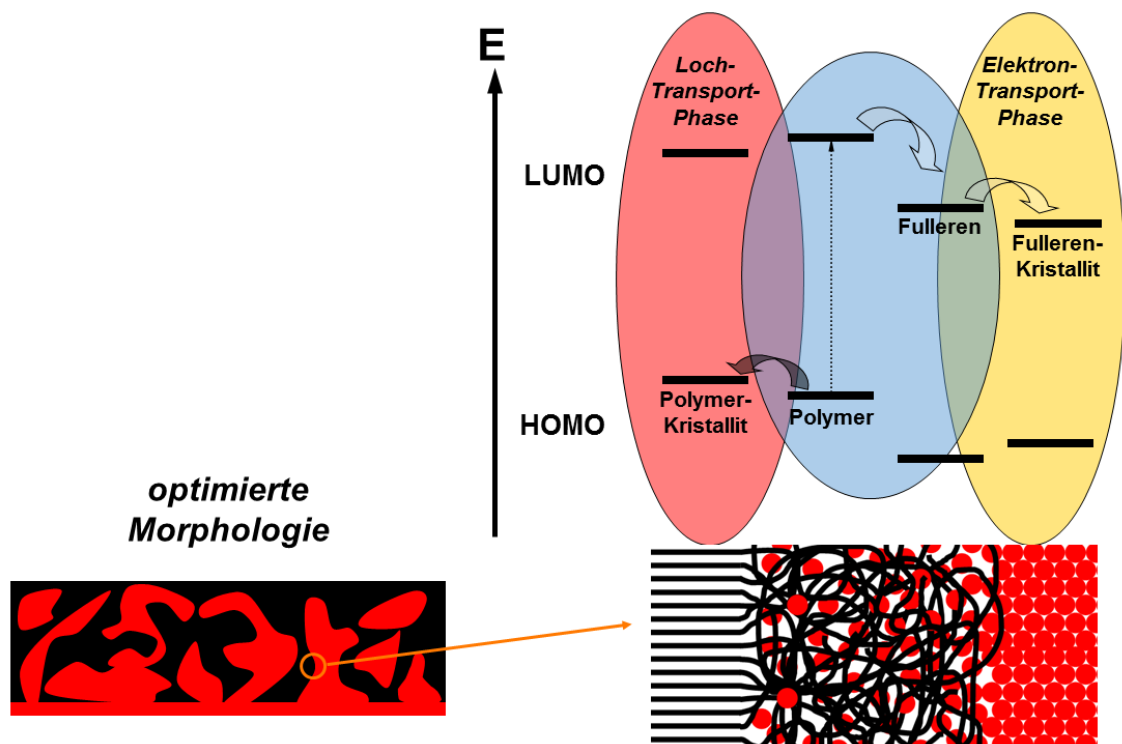


Abbildung 2: Schematischer Aufbau der Morphologie einer optimierten photoaktiven Schicht und das dazugehörige Energieniveauschema.

Es wurde nachgewiesen, dass der maximale Solarzellwirkungsgrad auf die Ausbildung reiner Transportphasen sowie amorpher Mischphasen zurückzuführen ist. Anhand des Energieschemas in Abbildung 2 rechts ist leicht zu erkennen, dass die in der homogenen Donator:Akzeptor-Mischphase bzw. an den Grenzflächen zu den reinen Materialphasen generierten freien Ladungsträger aus energetischer Sicht schnell in die reinen kristallinen Transportphasen relaxieren.³⁷⁻³⁹ Durch den bevorzugten Abtransport von der Donator/Akzeptor-Grenzfläche wird die Tendenz zur Rekombination der generierten freien Ladungsträger minimiert und die Solarzelleffizienz steigt. Befinden sich die freien Ladungsträger einmal in den reinen Transportphasen, stellt die amorphe Mischphase somit eine energetische Barriere zur Rekombination dar (siehe Energieniveauschema in Abbildung 2 rechts).

Einige wesentliche Einflussfaktoren, wie der Trocknungsprozess, Löslichkeit der Aktivmaterialien, physikalische Eigenschaften der Lösemittel usw., spielen eine große Rolle bei der Schichtbildung. Der Trocknungsprozess bei der Filmabscheidung läuft auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden statt, was dazu führt, dass der Nichtgleichgewichtszustand der Aktivmaterialien in Lösung in der Schicht „eingefroren“ wird. Neben der Rotationsgeschwindigkeit bei der Schleuderbeschichtung (engl.: spin coating) oder der Vorschubgeschwindigkeit bei verschiedenen Druckmethoden, spielen die Siedetem-

peratur und der Dampfdruck des verwendeten Lösemittels eine wesentliche Rolle für die Trocknungsgeschwindigkeit.^{28,40-42} So trocknen Schichten aus einem Lösemittel mit hoher Siedetemperatur und niedrigem Dampfdruck wesentlich langsamer als Schichten, die aus einem Lösemittel mit niedriger Siedetemperatur und hohem Dampfdruck abgeschieden werden. Die Wahl des Lösemittels spielt nicht nur hinsichtlich der Trocknungsgeschwindigkeit eine Rolle, vielmehr muss die Löslichkeit der verwendeten Donatorpolymere und Akzeptorfullerene in dem eingesetzten Lösemittel gegeben sein. Hinsichtlich der Löslichkeit der Materialien wird schnell deutlich, dass bei meist selektiver Löslichkeit der verwendeten Donatorpolymere und Akzeptorfullerene während des Trocknungsprozesses das Material mit der geringeren Löslichkeit aus der Lösung ausfällt und es zu einer Phasentrennung kommen kann.^{43,44} Unter Umständen ist eine solche Phasentrennung während des Trocknungsprozesses sogar gewollt, insbesondere bei amorphen Polymeren, da hier eine Phasentrennung vom Akzeptor thermodynamisch ungünstig und somit immer eine homogene Mischung zu erwarten ist. Hier kann man die Phasentrennung zum Beispiel durch den Einsatz von Additiven erzwingen.⁴⁰ Als Additive kommen oft Lösemittel mit sehr hohen Siedetemperaturen und restriktiver Löslichkeit des Donatorpolymers zum Einsatz, so dass ein Teil der Akzeptorfullerenphase auch noch nach der eigentlichen Trocknung der Schicht mobil bleibt und zu größeren Akzeptorphasen agglomert. Man kann den Trocknungsprozess aber auch verlangsamen, indem man die Schicht in einer Lösemittelatmosphäre unterhält und die Schicht so vor der Austrocknung bewahrt.^{45,46} Die Donatorpolymer- und Akzeptorfullerenphasen bleiben so weiterhin mobil und können sich selbst organisieren. Hier spielt im Wesentlichen wieder der Dampfdruck des Lösemittels die entscheidende Rolle, also wie schnell die über der Schicht liegende Atmosphäre mit dem Lösemittel gesättigt werden kann. Die Phasentrennung und Selbstorganisation der eingesetzten Materialien kann materialabhängig aber auch durch thermische Behandlung der getrockneten Schicht erzielt werden.⁴⁷ Durch den Wärmeeintrag in die Schicht werden die Donatorpolymer- und die Akzeptorfullerenphasen wieder mobil und Polymere mit kristallinen Eigenschaften beginnen sich selbst zu organisieren - der Kristallisationsprozess führt zu einer Absenkung der freien Energie der Polymerketten und läuft somit thermodynamisch ungezwungen ab. Je nachdem wie lange der Wärmeeintrag stattfindet, kann man die Größe der kristallinen Polymerphase, und damit auch den Grad der Phasentrennung vom Akzeptorfulleren, steuern. Bei teilkristallinem Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) (chemische Struktur: siehe Abbildung 3) wurde nachgewiesen, dass eine Nachbehand-

lung der photoaktiven Schicht in Form von thermischen Ausheilen oder langsam trocknenden Lösemitteln dem Polymer die Möglichkeit der Kristallisation in der Schicht einräumt und folglich die Leistung der Solarzelle verbessert werden konnte.⁴⁸⁻⁵¹ Es wurden zudem weitere Ansätze zur kontrollierten Aggregation, also Selbstorganisation, des P3HT bereits in Lösung verfolgt, um eine verbesserte Kontrolle über die Aktivschichtmorphologie zu erhalten.⁵²⁻⁵⁴ Durch Zugabe von Nicht-Lösungsmitteln in die P3HT-Stammlösung konnten so teilkristalline P3HT-Fasern ausgebildet werden. Interessanterweise wurden die besten Wirkungsgrade nicht in Volumenheterogemischen mit ausschließlich teilkristallinen P3HT-Fasern als Donator erreicht, sondern in einer Kombination von Fasern und etwas weniger geordneten Anteilen des P3HT, so wie bereits in Abbildung 2 beschrieben.^{53,54} Dieses Verhalten wurde später auch in ternären Mischungen von regiozufälligen und regioregularem P3HT in Verbindung mit [6,6]-Phenyl-C61-Buttersäuremethylester (PCBM) (chemische Struktur: siehe Abbildung 6) untersucht.⁵⁵ Regiozufälliges P3HT liegt überwiegend amorph vor, wohingegen regioregulares P3HT teilkristallin auftritt. Diese ternäre Mischung beeinflusste die Morphologie positiv im Vergleich zu den binären Mischungen. Aufgrund der besseren Mischbarkeit des amorphen regiozufälligen P3HT mit PCBM wurde die langfristige morphologische Stabilität der aktiven Schicht verbessert, da eine überdimensionale Phasenseparation durch Polymerkristallisation unterbunden werden konnte. Eine Verbesserung des Solarzellwirkungsgrades konnte jedoch nicht erzielt werden. Das Konzept der ternären Mischung gilt als vielversprechender Ansatz für die Optimierung bestimmter Eigenschaften des Volumenheterogemisches, die bei Einsatz von lediglich zwei Komponenten nicht erzielt werden können. Weitere Beispiele für den Einsatz von ternären Mischungen basieren größtenteils auf der Erweiterung der spektralen Empfindlichkeit der Polymersolarzelle, also der Mischung von Polymeren mit komplementären Absorptionsverhalten. Voraussetzung hierfür ist eine ausreichende Kompatibilität (Mischbarkeit, geeignete Lösemittel, usw.) aller Komponenten der ternären Mischung damit überhaupt eine mögliche Verbesserung erzielt werden kann. Eine systematische Untersuchung der Mischbarkeit von P3HT und Poly[2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b]dithiophen-2,6-diyl]] (PCPDTBT) (chemische Struktur: siehe Abbildung 3) mit PCBM und deren Einfluss auf die entsprechenden Solarzeleigenschaften wurde bereits durchgeführt.⁵⁶ Eine Verbesserung gegenüber den binären Volumenheterogemischen wurde jedoch nicht erzielt, obwohl die Auswertung des ternären Phasendiagramms ein optimales Mischungsverhältnis aller drei Kompo-

nen aufwies. In einer weiteren Studie konnte jedoch eine Leistungsverbesserung durch ternäre Mischung von Poly(3-hexylthiophene-co-3-(2-ethylhexyl)thiophene) (P3HT75-co-EHT25), Poly(3-hexylthiophene–thiophene–diketopyrrolopyrrole) (P3HTT-DPP-10%) und PCBM im Vergleich zu den binären Mischungen erzielt werden.⁵⁷ Die ternäre Mischung ergab eine relative Leistungssteigerung aufgrund der komplementären Absorption beider Polymere für kleine Zugaben von P3HT75-co-EHT25. All diese Beispiele weisen auf die Relevanz der Morphologie der photoaktiven Schicht hinsichtlich der Solarzelleistung hin. Hier spielen insbesondere Ladungsträgergeneration, Ladungstransport und Ladungsträgerrekombination eine wesentliche Rolle.

Basierend auf den genannten Erkenntnissen folgt für die **Aufgabenstellung** der vorliegenden Arbeit die Umsetzung drei methodischer Ansätze zur kontrollierten morphologischen Ausbildung der photoaktiven Schicht sowie die qualitative und quantitative Untersuchung der generierten Aktivschichtmorphologien. Daraus ergeben sich folgende Schwerpunkte:

- Einfluss der Fullerenderivatisierung auf die Aggregation der teilkristallinen Copolymere AnE-PVab und AnE-PVstat:
 Zum einen soll der Einfluss sehr unterschiedlicher Fullerenderivatisierungen und der damit verbundenen Löslichkeit auf die Kompatibilität und folglich das Aggregationsverhalten des Polymers untersucht werden. Zum anderen soll ausgehend vom PCBM der Einfluss einer sehr fein abgestuften systematischen Modifikation der Fullerenderivatisierung über die Seitenkettenlänge des Alkylesters auf die Aktivschichtmorphologie untersucht werden.
- Gezielte Aggregation der Polymerphase des teilkristallinen Copolymers AnE-PVstat in Lösung mit PCBM:
 Durch Variation der zwei Parameter Lösungskonzentration und PCBM-Gehalt in der Polymerlösung soll das Aggregations- und Phasenseparationsverhalten in den Polymer-Fulleren-Mischfilmen genauer untersucht und optimiert werden.
- Ternäre Mischung von zwei Copolymerderivaten, teilkristallines AnE-PVab und amorphes AnE-PVba, mit PCBM:
 Die gewonnene Erkenntnis über das Aggregations- und Phasenseparationsverhalten des teilkristallinen Polymers soll gezielt ausgenutzt werden, um die Aktivschichtmorphologie von wenig bis stark phasensepariert sowie wenig bis stark aggregierten Polymeranteil systematisch zu variieren. Hierzu soll das teilkristalline AnE-PVab mit dem amorphen AnE-PVba in verschiedenen Mischungsverhältnissen systema-

tisch untersucht werden, wobei der PCBM-Gehalt in der ternären Mischung konstant bleibt.

- Entwicklung eines methodischen Ansatzes zur modellhaften Rekonstruktion der Aktivschichtmorphologie durch den kombinierten Einsatz komplementärer Untersuchungsmethoden:

Der kombinierte Einsatz der Strukturanalysemethoden AFM und GiWAXS in Verbindung mit Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie sowie der elektrischen Charakterisierung mittels J-V-Kennlinienmessung, EQE- und Elektrolumineszenzspektroskopie sollen die Möglichkeit eröffnen die Morphologie der Aktivschicht zu entschlüsseln, insbesondere sollen Informationen über vertikale Konzentrationsgradienten und den Grad der Phasenseparation gewonnen werden.

- Untersuchung der strukturellen Ordnung der Polymerphase mittels qualitativer und quantitativer Analyse von Absorptions- und Lumineszenzspektren:

Die Anwendung der Elektrolumineszenzspektroskopie soll tiefere Einblicke in den mikroskopischen Ordnungszustand an der Grenzfläche von Polymer- und Fullerenphasen liefern. Des Weiteren soll das physikalische Modell zur Beschreibung der Exziton-Phonon-Kopplung (Franck-Condon-Prinzip) auf Polymere angewandt werden, um auf eine tiefer greifende und quantitative Beschreibung des Ordnungsgrades in den Polymerphasen zu schließen.

2. Grundlagen

2.1 Konjugierte Polymere

In organischen Materialien sind die elektronischen Wechselwirkungen schwächer als in ausgedehnten kristallinen Festkörpern. Der Überlapp der Molekülorbitale ist sehr klein und es können sich keine Energiebänder ausbilden. Konjugierte Polymere können jedoch Molekülbänder entlang der Konjugationsachse ausbilden. Die „Bandlücken“ ergeben sich dann aus dem Abstand der besetzten und unbesetzten Molekülorbitale. Durch konjugierte π -Bindungen (d.h. abwechselnd auftretende Einfach- und Mehrfachbindungen zwischen benachbarten C-Atomen) entsteht in konjugierten Polymeren ein delokalisiertes π -Elektronensystem, dessen Absorptionsspektrum im Fall der untersuchten Polymerderivate, basierend auf anthracenhaltige Poly(*p*-phenylen-ethinylen)-*alt*-poly(*p*-phenylen-vinylene) (AnE-PV), (siehe Abbildung 3) den sichtbaren Spektralbereich kleiner 650 nm abdeckt. Als Absorption versteht man den Übergang vom bindenden π (engl.: HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital: das im Grundzustand energetisch am höchsten besetzte Molekülorbital) zum antibindenden π^* (LUMO - Lowest Unoccupied Molecular Orbital: das im Grundzustand energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital) Orbital. 650 nm entsprechen somit einer Bandlücke von ca. 1.9 eV. Absorbiert also das Polymer ein Photon der Energie $h\nu$ größer seines HOMO-LUMO-Abstandes so wird ein lokal gebundenes Elektron-Loch-Paar (Exziton) erzeugt. Aufgrund der vergleichsweise geringen relativen Permittivität ϵ_r von etwa 2...5 von Polymeren⁵⁸ (Vergleich Silizium: $\epsilon_r \approx 11.9$ ⁵⁹) herrschen jedoch relativ hohe Exzitononenbindungsenergien E_B von etwa 50...1100 meV⁶⁰. Eine thermische Energie (bei Raumtemperatur) von etwa $k_B T \approx 26$ meV reicht hier nicht mehr aus, das Exziton in die freien Ladungsträger zu trennen, wie dies beispielsweise bei Silizium ($E_B \approx 15$ meV⁶¹) der Fall ist.

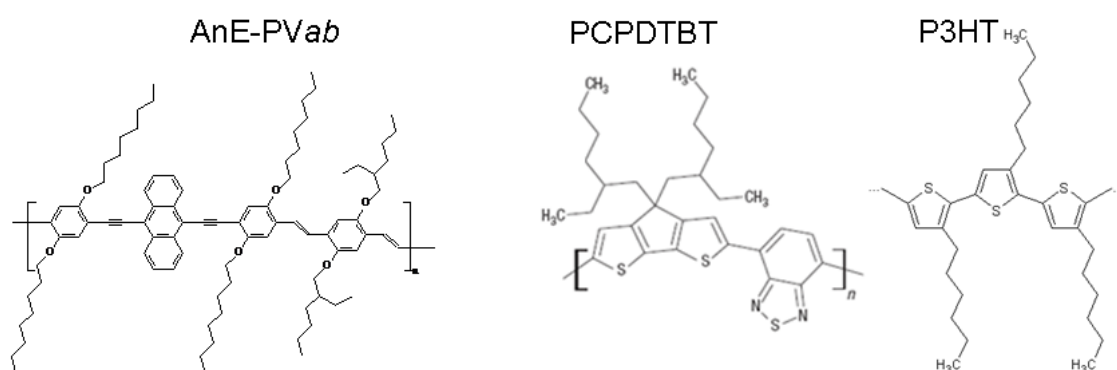


Abbildung 3: Beispiele für konjugierte Polymere.

2.2 Ladungsträgergeneration durch Photoabsorption

Anders als anorganische Halbleiter sind organische Halbleiter im Allgemeinen durch energetische und räumliche Unordnung gekennzeichnet. Die daraus folgenden Potentialfluktuationen im Volumen sowie die schwache Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen führt – auf Basis des π -Elektronensystems – zur Ausbildung schmaler Energiebänder (im Bereich 0.2...0.3 eV) und zur weiteren Ausdehnung von lokalisierten Zuständen in die Bandlücke hinein. Die Anregung von Elektronen erfolgt zwischen molekularen Energiezuständen, dem HOMO und dem LUMO, siehe Abbildung 4: Schritt (1). Die Zustandsdichten (engl. DOS – Density of States) in diesen Orbitalen sind entsprechend der Gaußschen Funktion verteilt, was auf der statistischen Verteilung durch Unordnung beruht. Damit eine optische Absorption stattfinden kann, muss für die Energie der eingestrahlten Photonen weiterhin $h\nu > E_g$ gelten. Als energetische Bandlücke E_g im organischen Halbleiter wird der Abstand der Peaks der Zustandsdichten von HOMO und LUMO angenommen. Aufgrund der geringen Breite der DOS-Verteilungen, ist die Bandbreite für mögliche Photonenabsorption bei organischen Halbleitern in der Regel geringer als im Fall von anorganischen Halbleitern. Für die Verwendung in Solarzellen ist es jedoch wichtig, dass das Absorptionsspektrum des Halbleiters einen möglichst breiten Bereich des Sonnenspektrums ausnutzt.

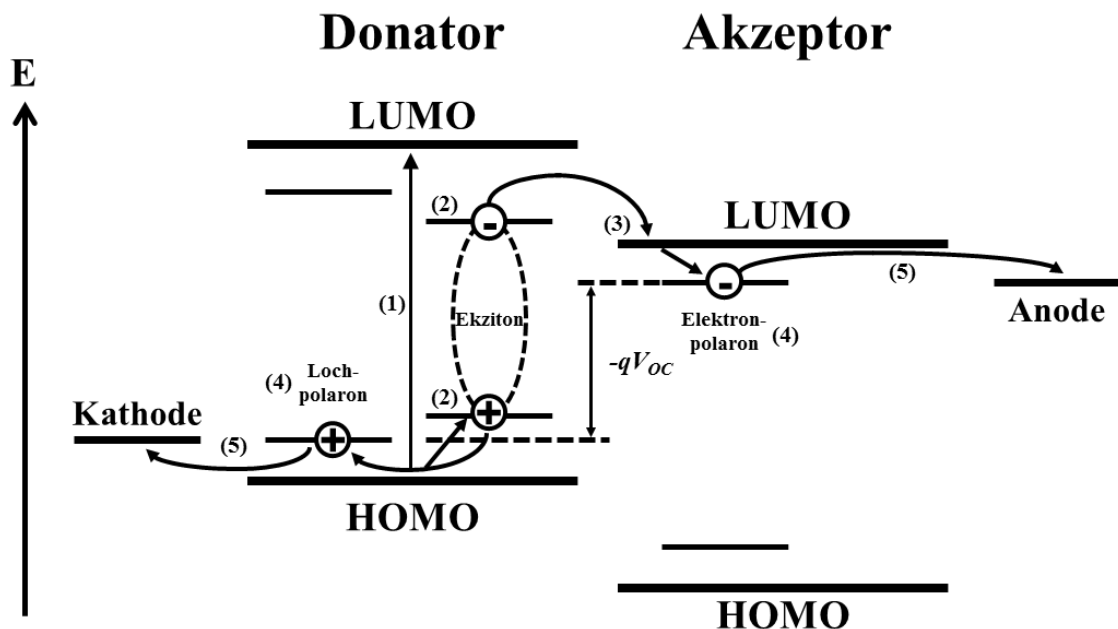


Abbildung 4: Elementarprozesse in der Polymersolarzelle. Die eingezeichneten Prozesse sind fortfolgend in den Unterpunkten beschrieben.

Wie eingangs erwähnt, werden in der organischen Solarzelle zwei verschiedene Halbleitermaterialien benötigt, ein Elektronendonator und ein Elektronenakzeptor. So können positive und negative Ladungsträger getrennt werden (siehe 2.3). Der Donator zeichnet sich hier durch eine geringe Elektronenaffinität (bzw. hohes Ionisationspotential), der Akzeptor durch eine hohe Elektronenaffinität (bzw. kleines Ionisationspotential) aus. In organischen Solarzellen werden üblicherweise Volumengemische aus Donatoren und Akzeptoren verwendet.

2.3 Exzitonentrennung in freie Ladungsträger

Hauptsächlich im Polymer, in geringerem Maße auch im Akzeptor, können durch absorbierte Photonen stark gebundene Exzitonen erzeugt werden, siehe Abbildung 4: Schritt (2). Diese sind im Falle organischer Halbleiter Elektron-Loch-Paare mit einer Bindungsenergie von bis zu etwa 1 eV, welche so lange per Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebunden sind, bis sie nach ihrer Lebensdauer rekombinieren, oder auf eine Grenzfläche zu einem Elektronenakzeptor treffen, siehe Abbildung 4: Schritt (3). Dort werden die Ladungsträger durch die unterschiedlichen Elektronenaffinitäten (entsprechend den Energielagen der jeweiligen LUMO-Niveaus) von Polymer und Akzeptor auf einer Femtosekundskaala getrennt. Neben der Elektronenaffinität spielt auch die räumliche Anordnung von Donator und Akzeptor eine wichtige Rolle. Abbildung 5 zeigt auftretende Konfigurationsmöglichkeiten für den Elektronentransfer nach der Marcus-Theorie, welche auf der Annahme einer Reduktions-Oxidations-Reaktion beruht.⁶²

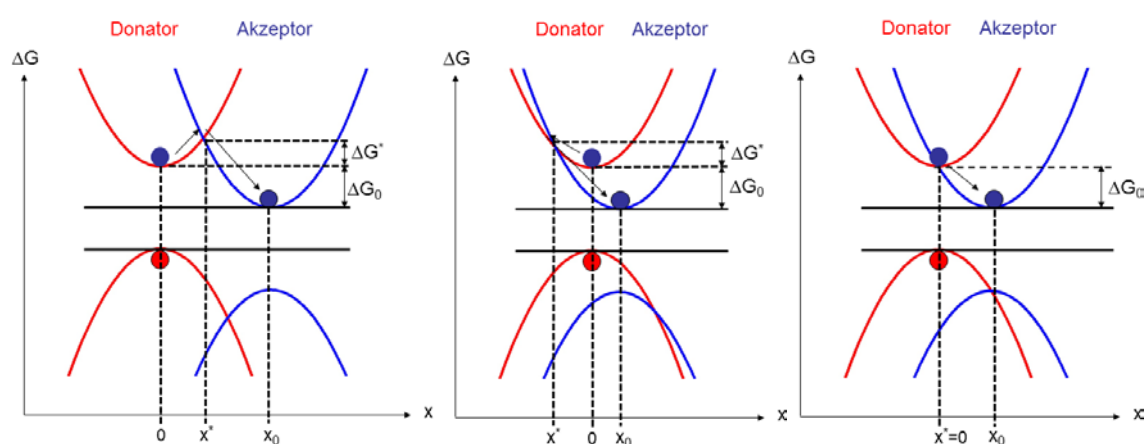


Abbildung 5: Elektronentransfer für unterschiedliche räumliche Anordnung von Donator und Akzeptor; links: zu großer Abstand, Mitte: zu kleiner Abstand, rechts: idealer Abstand zwischen Donator und Akzeptor.

ΔG beschreibt hierbei die Änderung der freien Enthalpie und x die allgemeine Reaktionskoordinate für den Elektronentransfer. Mathematisch lässt sich der Zusammenhang mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\Delta G^* = (\lambda + \Delta G_0)^2 / 4\lambda,$$

mit der energetischen Barriere ΔG^* für den Elektronentransfer, der Reorganisationsenergie $\lambda = ax_0^2$, wobei a eine Konstante und x_0 der räumliche Abstand der Parabelminima ist, und der energetische Abstand zwischen den Parabelminima ΔG_0 . Man sieht leicht, dass wenn Donator und Akzeptor räumlich zu nah oder zu weit voneinander entfernt sind oder die energetische Lage von Donator- und Akzeptor-LUMO ungünstig ist, eine Barriere ΔG^* für den Elektronentransfer entsteht. Aus diesem Sachverhalt ergibt sich, dass Donator und Akzeptor immer aufeinander angepasst sein müssen (sowohl energetisch als auch räumlich), wie in Abbildung 5 rechts dargestellt. Das wäre in der Praxis dahingehend problematisch, da es äußerst schwierig ist, zwei derart aufeinander abgestimmte Materialien auf Basis theoretischer Vorhersagen zu synthetisieren. Abhilfe schafft die Verwendung von Fullerenen. Fullerene besitzen zwar auch ein festes LUMO-Niveau, das jedoch dreifach entartet ist. Die Entartung führt dazu, dass sechs nahezu energetisch äquivalente Elektronentransfers in das stark delokalisierte Fulleren-LUMO stattfinden können. Die hohe Symmetrie der Fullerene und die Delokalisierung führen zu vollständig über das Molekül ausgedehnten Orbitalen⁶³, wodurch der Elektronentransfer zum Fulleren richtungsunabhängig wird und die Wahrscheinlichkeit des Ladungstransfers weiter ansteigt. Dies trifft für andere Akzeptoren leider nur selten zu. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass besonders inniger Kontakt zwischen Polymer und Fulleren den Donator-Akzeptor-Orbitalüberlapp vergrößert und somit die Wahrscheinlichkeit des Elektronentransfers ansteigt.⁶⁴ Ein weiterer denkbarer Vorteil von Fullerenen rührt daher, dass sich auf dem Fulleren sehr leicht Dipole induzieren lassen.⁶⁵ Das führt dazu, dass das aufgenommene Elektron schnell von der Grenzfläche verdrängt und somit die Ladungstrennung gefördert wird.⁶⁶ In der Regel verwendet man für polymerbasierte organische Solarzellen spezielle Fullerenderivate, um die Löslichkeit in organischen Lösemitteln und die Mischbarkeit des Fulleren mit dem Polymer zu erhöhen.^{26,27,67} Das meistverbreitete Fullerenderivat ist der [6,6]-phenyl-C61-Butansäuremethylester (PCBM), siehe Abbildung 6.

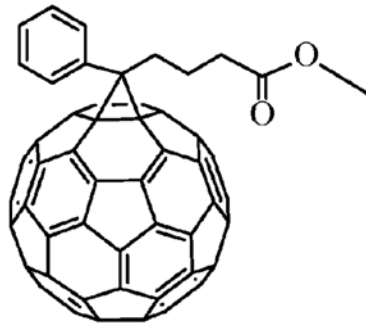


Abbildung 6: Molekulare Struktur des Fullerenderivates PCBM.

Aufgrund der kurzen Lebensdauer (wenige ns) und der geringen Diffusivität rekombinieren die photogenerated Exzitonen schon nach wenigen Nanometern. Um dies zu verhindern, müssen sie innerhalb dieser Längenskala auf eine Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren treffen. Das hieße, dass organische Halbleiterschichten von maximal ~20 nm Dicke zu realisieren wären. Aufgrund ihrer geringen Absorption hätten diese dünnen Schichten den großen Nachteil, nur einen Bruchteil der einfallenden Photonen zu nutzen. Um dies zu vermeiden besteht die photoaktive Schicht der Heteroübergangssolarzelle aus einer Donator/Akzeptor-Mischung, welche sich während des Beschichtungsprozesses aus einer Lösung bzw. schon in der Lösung selbst auf einer Nanometerskala in Donator und Akzeptor Phasen trennt (Abbildung 7).

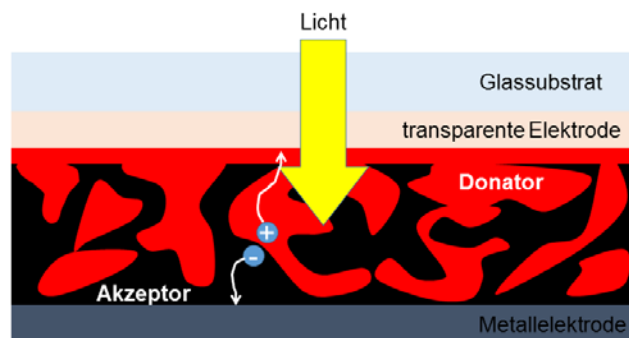


Abbildung 7: Schematisch dargestellte Schichtung einer Heteroübergangssolarzelle. Die Donator-Akzeptor-Mischung (rot-schwarz) zwischen den Elektroden bildet die photoaktive Schicht der Solarzelle. Die transparente Elektrode ermöglicht den Lichteinfall.

Die Tendenz zur Phasenseparation ist neben vielen anderen Parametern auch maßgeblich von der Konformation, also der räumlichen Anordnung, des Polymers abhängig: während amorphe Polymere eine stark ausgeprägte Mischbarkeit mit Fullerenen aufweisen, neigen kristalline Polymere hingegen eher zur Phasentrennung aufgrund der Kris-

tallisation zu einer „reinen“ Polymerphase. Dieser Prozess ist thermodynamisch getrieben und dient der Minimierung der freien Energie des Polymers.

2.4 Ladungsträgertransport

Die positiven Ladungsträger (Löcher) werden nach der Trennung des Exzitons über Polymerphasenperkolationspfade (entlang und zwischen den einzelnen Polymerketten) zur Kathode geleitet, die Elektronen über perkolierende Fullerenpfade zur Anode der Zelle, siehe Abbildung 4: Schritte (4) und (5). Die „freien“ Ladungsträger in der Solarzelle besitzen eine niedrigere Energie als die HOMO- und LUMO-Niveaus erwarten lassen. Es handelt sich hierbei nicht um einen klassischen freien Ladungsträgertransport. Die Ladungsträger sind immer noch an die leitende Phase gebunden und der Transport erfolgt über sogenannte Polaronen (Loch- und Elektron-Polaron) durch „Hopping“ (Resonanzeffekt in π -konjugierten Systemen), also den Übergang der Ladungsträger zwischen lokalisierten Elektronenzuständen entlang des Polymers sowie von einem Polymer auf das nächste. Dieser Vorgang ist immer noch weitgehend ungeklärt und lässt eine eindeutige Beschreibung vorerst nicht zu. Beschleunigt werden beide Ladungsträgerarten im Kurzschlussfall oder bei Anschluss eines Verbrauchers durch das äußere elektrische Feld, welches durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der verwendeten Elektroden entsteht. Die Austrittsarbeiten bestimmen also gemeinsam mit der Ladungsträgerbeweglichkeit für Elektronen und Löcher die Transporteigenschaften in der Solarzelle. Damit die Ladungsträger an den Elektroden nicht rekombinieren können, werden zusätzliche, ladungsträgerspezifische, selektive Schichten zwischen der photoaktiven Schicht und den Elektroden eingesetzt, welche jeweils nur eine Ladungsträgerart leiten.

2.5 Offene Klemmspannung

Eine obere Grenze für die offene Klemmspannung V_{OC} ergibt sich in erster Näherung aus der Energiedifferenz zwischen dem Akzeptor-LUMO und dem Polymer-HOMO. Tatsächlich liegt die offene Klemmspannung aufgrund der unterhalb der „Transportbänder“ liegenden Quasifermienergieaufspaltung ca. 300 mV tiefer als erwartet.⁶⁸ Somit ergibt sich die offene Klemmspannung einer Polymersolarzelle unter Beleuchtung aus der Differenz der Quasifermienergien (E_F) der beiden Elektroden, unter der Bedingung, dass kein Strom fließt. Unter der Annahme, dass der Elektronen- und der Lochstrom an jedem Punkt der Aktivschicht Null ist, sind die Quasifermienergien der Elektronen und

Löcher $E_{F,e}$ und $E_{F,h}$ konstant und sind gleich der Fermienergie E_F der jeweiligen Elektrode. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 8 dargestellt. Dieser Ansatz ist grundlegend für anorganische kristalline Halbleiter, aufgrund der Allgemeinheit der Beschreibung ist er auch auf organische Halbleiter anwendbar.⁶⁹

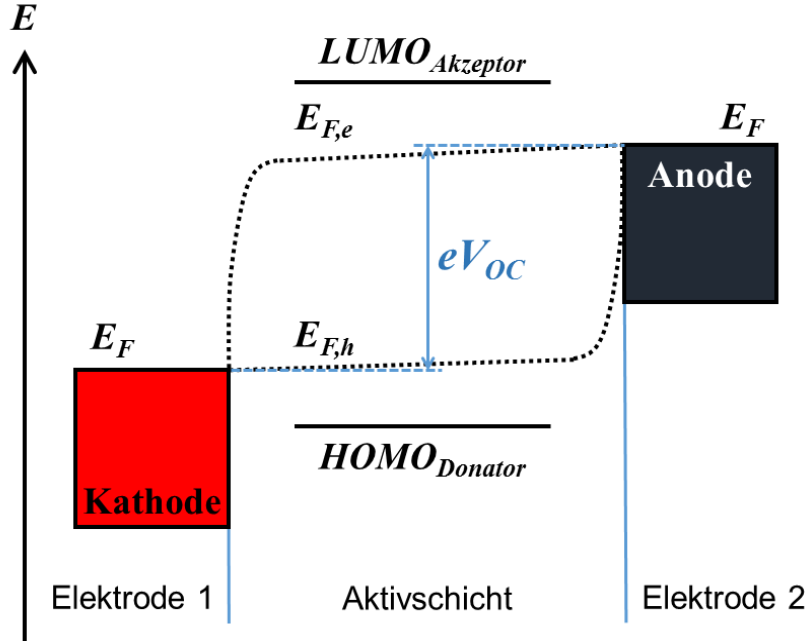


Abbildung 8: Energieschema einer organischen Solarzelle.

2.6 Ersatzschaltbild der Solarzelle

Elektrisch beschreiben lässt sich die Solarzelle über das Diodenmodell beschreiben, da die Solarzelle nichts anderes als eine Photodiode mit pn-Übergang darstellt. Das vereinfachte Ersatzschaltbild berücksichtigt dabei lediglich die Solarzelle als Stromquelle parallel zur Diode. Der generierte Photostrom i_{ph} wird reduziert über den an der Diode abfallenden Diodenstrom i_D . Mit der von Shockley und Read⁷⁰ abgewandelten Definition (Einführung des Diodenidealitätsfaktor n) des Diodenstroms nach Wagner⁷¹ ergibt sich für den Gesamtstrom I :

$$I = -i_{ph} + i_D = -i_{ph} + i_s \left\{ e^{\frac{U_D}{n \cdot U_T}} - 1 \right\}$$

(i_s - Sättigungsstrom der Diode, U_D - Spannung an der Diode, U_T - Temperaturspannung und n - Idealitätsfaktor der Diode)

Das entspricht aber nicht den realen Gegebenheiten, da elektrische Verluste über die Materialeigenschaften (z.B. Leitfähigkeit) und Strukturfehler (z.B. lokale Kurzschlüsse) in der Aktivschicht auftreten können. Erweitert wird das vereinfachte Schaltbild durch

die Einführung eines Parallel- und eines Serienwiderstandes, R_P und R_S . R_P berücksichtigt dabei Materialdefekte, die zu lokalen Kurzschlüssen führen. R_S beschreibt die Leistungsverluste in der Aktivschicht und an den Kontakten. Eine ideale Solarzelle besitzt somit einen möglichst großen R_P und einen möglichst kleinen R_S . Der Gesamtstrom unter Berücksichtigung dieser Verluste lautet dann wie folgt:

$$I = -i_{ph} + i_D + \frac{U_D}{R_P} = -i_{ph} + i_S \left\{ e^{\frac{U - R_S \cdot I}{n \cdot U_T}} - 1 \right\} + \frac{U - R_S \cdot I}{R_P}$$

Die Solarzelle als elektrisches Bauelement lässt sich damit durch das in Abbildung 9 gezeigte Ersatzschaltbild beschreiben.

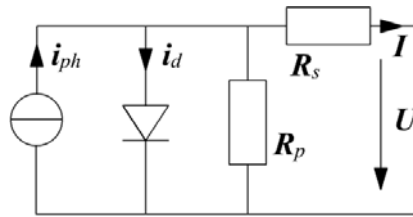


Abbildung 9: Ersatzschaltbild einer Solarzelle im Eindiodenmodell.

Ein wesentliches Problem der Solarzelle, oder der Halbleiterdiode an sich, sind Rekombinationsprozesse, also die Vernichtung photogenerierter Ladungsträger. Der Verlustprozess der Rekombination spiegelt sich im Diodenidealitätsfaktor wider. Für strahlende Rekombination, also Band-zu-Band-Rekombination *BBR* (direkter Übergang vom Leitungsband ins Valenzband des Halbleiters), ist der Diodenidealitätsfaktor $n = 1$. Für nichtstrahlende Rekombination (Störstellenrekombination oder Shockley-Read-Hall-Rekombination *SRH*) wird angenommen, dass das Störstellenniveau direkt in der Mitte der Bandlücke sitzt, es folgt für den Diodenidealitätsfaktor $n = 2$. Das Diodenmodell berücksichtigt jedoch nicht im Detail, in welchem Umfang strahlende und nichtstrahlende Rekombination auftreten. Je nach Anteil der einzelnen Rekombinationsprozesse nimmt der Diodenidealitätsfaktor einen Wert von $n = 1 \dots 2$ an (empirischer Wert unter Annahme einer einzelnen Störstellenart; bei mehreren gleichzeitig auftretenden unterschiedlichen Störstellenniveaus kann die Idealität auch größer 2 werden).

2.7 Solarzellcharakterisierung

2.7.1 Elektrische Eigenschaften

Strom(dichte)-Spannungs-Charakterisierung

Aufgrund der Verwendung asymmetrischer, ladungsträgerselektiver Elektroden in organischen Volumenheteroübergangssolarzellen zeigen diese ein Diodenverhalten. Die I-V-Kennlinien wurden im Bereich von -2 V bis +2 V aufgenommen, da in diesem Spannungsfenster die für die Solarzelle relevanten Eigenschaften bestimmt werden können. Außerdem wurden die I-V-Kennlinien in der Ergebnisdiskussion in die J-V-Kennlinien umgerechnet, um die Ergebnisse von der Probenfläche unabhängig vergleichbar zu machen. Zur Simulation des Sonnenspektrums wurde eine Xenon-Hochdrucklampe verwendet (Solar Light XPS 400). Man erhält das sogenannte AM1.5 Spektrum (engl.: AM = air mass, und die 1.5-fache Dicke der Erdatmosphäre aufgrund des schrägen Einfallswinkels bei 37.5° nördlicher Breite). Abbildung 10 zeigt die Zusammensetzung des Sonnenspektrums auf der Erdoberfläche bzw. außerhalb der Atmosphäre (links) und den Vergleich zwischen dem verwendeten Lampenspektrum und dem realen AM1.5-Spektrum (rechts). Die Lichtintensität ist entsprechend dem Standard auf 1000 W/m^2 eingestellt.

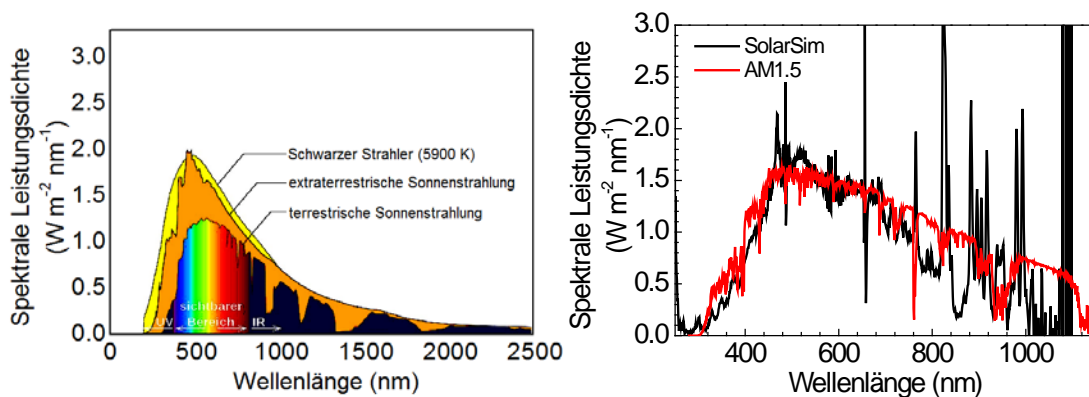


Abbildung 10: Sonnenspektrum auf der Erdoberfläche und außerhalb der Atmosphäre (links) sowie Vergleich des verwendeten Lampenspektrums (SolarSim) mit dem AM1.5 Sonnenspektrum (rechts).

Die I-V-Messungen erfolgten mit einer Strom-Spannungs-Messeinheit (Keithley 2400 Source Measure Unit), die simultan den Strom bei einer aufgeprägten Spannung misst. Die Spannung wird schrittweise linear von negativen zu positiven Werten durchfahren, rückgemessen und die dazugehörigen Ströme aufgezeichnet.

Die Solarzellen werden jeweils mit und ohne Beleuchtung gemessen. Abbildung 11 zeigt diese I-V-Kennlinien einer beliebigen Solarzelle, sowie deren Leistungsverlauf (Produkt aus Strom und Spannung).

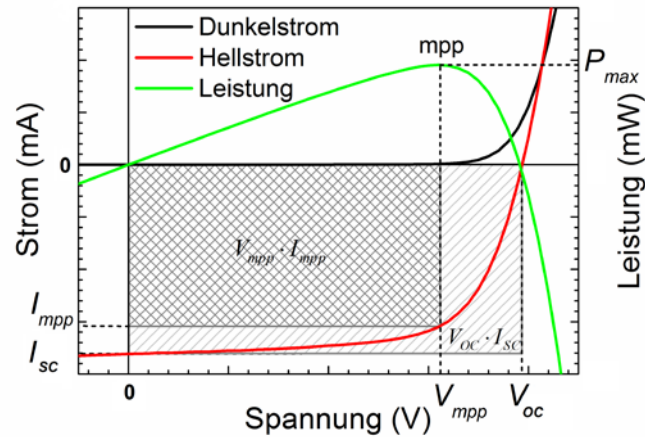


Abbildung 11: I-V-Kennlinie (mit/ohne Beleuchtung) für eine Solarzelle. Eingetragen ist ebenfalls der Verlauf der generierten elektrischen Leistung.

Im Idealfall ist die I-V-Kennlinie unter Beleuchtung gegenüber der Dunkelcharakteristik um einen konstanten Photostrom parallel ins Negative verschoben.⁷² Aus der Hell-Kennlinie lassen sich im 3. Quadranten die technischen Solarzellenparameter ablesen und zum Wirkungsgrad verrechnen. Diese Parameter werden im Folgenden erläutert.

Kurzschlussstrom(dichte) und offene Klemmspannung

Im Kurzschlussfall gleichen sich die Fermi-Niveaus der Elektroden einander an ($U = 0$ V). Unter Beleuchtung fließt der Kurzschlussstrom I_{SC} (engl.: SC = short-circuit), welcher den maximal erzeugbaren Strom der Solarzelle widerspiegelt. Im Kurzschlusspunkt kann die Zelle jedoch keine Leistung abgeben, da die Spannung null ist. Üblicherweise wird statt des Kurzschlussstromes die Kurzschlussstromdichte J_{SC} verwendet, da sie unabhängig von der aktiven Solarzellfläche ist, und damit verschiedene Messungen leichter miteinander vergleichbar sind.

Im Leerlauf fall werden keine Ladungsträger aus der Zelle extrahiert, der Strom ist null. Unter Beleuchtung liegt die durch Ladungsträgergeneration erzeugte offene Klemmspannung V_{OC} (engl.: OC = open-circuit) an. Diese entspricht der Differenz der Quasifermienergien für Elektronen und Löcher und ist nach oben durch die Energiedifferenz von Polymer-HOMO und das Fulleren-LUMO begrenzt. In der Praxis ist die offene Klemmspannung durch Rekombination an den Elektroden oft geringer. Wie

beim Kurzschluss gibt die Solarzelle im Leerlauf keine Leistung ab, da hier der Strom null ist.

Maximum Power Point (MPP)

Durch Berechnung des Produkts $P(V) = V \cdot I(V)$ lässt sich die abgegebene elektrische Leistung der Solarzelle berechnen. Gesucht wird nun der MPP, also der Punkt auf der I-V-Kennlinie, an dem die maximale Leistung P_{mpp} abgegeben wird. Dieser liegt bei den untersuchten organischen Solarzellen in der Nähe von 0.7 V und entspricht dem optimalen Arbeitspunkt der Zelle.

$$P_{mpp} = V_{mpp} \cdot I_{mpp}$$

Füllfaktor

Der Füllfaktor ist eine weitere Größe, die eine Aussage über die Qualität der Solarzelle liefert. Bei organischen Solarzellen werden für den Füllfaktor Werte von bis zu 80% erreicht. Er ist definiert durch:

$$FF = \frac{P_{mpp}}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Wirkungsgrad

Das entscheidende Maß für die Gesamteffizienz einer Zelle ist ihr Wirkungsgrad, welcher sich aus dem Quotienten von eingestrahelter Lichtleistung und von der Solarzelle abgegebenen elektrischen Leistung ergibt:

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{Licht}}$$

Der Serienwiderstand R_s ergibt sich aus der Ableitung der I-V-Kennlinie im linearen Bereich rechts der offenen Klemmspannung V_{oc} , der Parallelwiderstand R_p aus der Ableitung im linearen Bereich links der offenen Klemmspannung V_{oc} . Des Weiteren lassen sich aus dem Kurvenverlauf der I-V-Kennlinie Rückschlüsse auf morphologische Eigenschaften der Aktivschicht schließen. Bilden sich z.B. Ladungsextraktionsbarrieren an den Elektroden aus, so führt dies bei hohen negativen Spannungen zum Ladungsdurchbruch an der Barrierschicht, also einen starken Anstieg des Stroms. Bei Spannungen größer V_{oc} flacht die I-V-Kennlinie stark ab, der Strom sinkt aufgrund der Ladungsträgerbarriere an der Elektrode. Beide Umstände führen zu einem Abweichen vom linearen Kurvenverlauf weitab der offenen Klemmspannung V_{oc} . Aufgrund des s-förmigen Kurvenverlaufs spricht man vom sogenannten s-shape (engl.).

Externe Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz $EQE(\lambda)$ entspricht dem spektral aufgelösten Photostrom bezogen auf die real eingestrahlte Photonenflussdichte (spektrale Empfindlichkeit). Sie gibt also das Verhältnis zwischen eingestrahltten Photonen zu abgegebenen Elektronen an. Die externe Quanteneffizienz ist ein wichtiges Hilfsmittel, um die Empfindlichkeit einer Solarzelle in Bezug auf ein vorgegebenes Beleuchtungsspektrum (z.B. die Solarstrahlung) zu beurteilen. Das Messverfahren ist in Abbildung 12 skizziert. Die verwendete Kombination aus Quecksilber-Hochdruck- und Xenon-Lampe (Farbtemperatur 5800 K) erzeugt ein kontinuierliches Spektrum. Es ist aber anzumerken, dass die Messung der $EQE(\lambda)$ unabhängig vom Beleuchtungsspektrum ist, da der monochromatisch gemessene Photostrom auf die Photonenzahl pro Wellenlänge bezogen wird und somit unabhängig von der spektralen Verteilung des Lichtes ist.

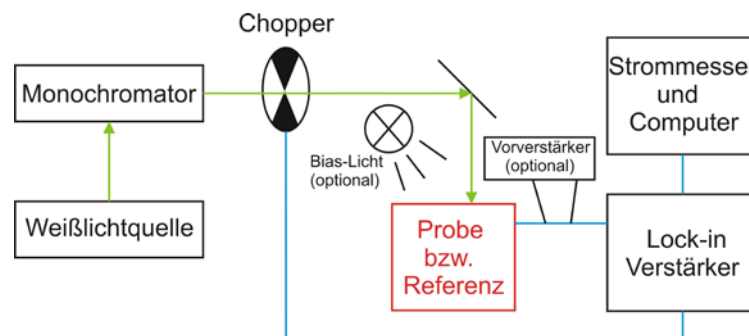


Abbildung 12: Schematischer Aufbau des $EQE(\lambda)$ -Setups. (Quelle: 73)

Ein Monochromator löst das Licht der verwendeten Lampen über ein Beugungsgitter monochromatisch auf und erlaubt es, die $EQE(\lambda)$ für Wellenlängen λ von 300 nm bis 1100 nm in 5 nm Intervallen aufgelöst zu messen. Zwischen Monochromator und Solarzelle befindet sich ein Chopper (engl.: „Lichtzerhacker“), der die Lichtintensität zu einer Rechteckfunktion über der Zeit moduliert. Ein Lock-In-Verstärker zur phasengekoppelten Messung zeitlich modulierter Signale nimmt dabei nur die Signale der Photodiode auf, welche die Modulation des auf die Solarzelle eingestrahltten Lichtes tragen. So lässt sich das Signal-Rausch-Verhältnis beträchtlich erhöhen.

Zunächst wird einer Referenzphotodiode mit bekannter spektraler Empfindlichkeit ($\propto EQE(\lambda)$) ein monochromatischer Photonenstrom für Wellenlängen von 300 nm bis 1100 nm zugeführt und dabei jeweils der resultierende Kurzschlussstrom $I_{SC}(\lambda)$ gemessen (Referenzmessung). So kann das Intensitätsspektrum der Lampe exakt bestimmt und die folgenden Messungen quantitativ auf den Photostrom des Referenzdetektors

beim verwendeten Spektrum bezogen werden. Das eigentliche $EQE(\lambda)$ -Spektrum der Solarzellen bestimmt die Messsoftware automatisch aus der $I_{SC}(\lambda)$ -Kennlinie der Solarzelle (also am Arbeitspunkt des Kurzschlussstroms).

Der zu erwartenden Kurzschlussstrom $I_{SC,gesamt}$ für ein beliebiges Spektrum $P(\lambda)$ kann wie folgt berechnet werden:

$$I_{SC,gesamt} = \frac{e}{h \cdot c} \int_{300}^{1100} \lambda \cdot EQE(\lambda) \cdot P(\lambda) d\lambda$$

Die $EQE(\lambda)$ erlaubt somit eine Abschätzung des von der Solarzelle gelieferten Photostroms unter beliebigen Lichtverhältnissen.⁷⁴

Die Messung der $EQE(\lambda)$ beschreibt unter diesen Verhältnissen jedoch nicht das Verhalten unter realen Bedingungen. Unter normaler Nutzung wird die Solarzelle jederzeit mit dem gesamten Sonnenspektrum und -intensität vollständig ausgeleuchtet. Das wird im Versuch ebenfalls umgesetzt, indem durch eine Hintergrundbeleuchtung die Intensität einer Sonne zugeschaltet wird. Die Trennung von Messsignal und Hintergrundbeleuchtung erfolgt über das Lock-In-Prinzip. Die Unterschiede der $EQE(\lambda)$ mit und ohne Hintergrundbeleuchtung geben Rückschluss auf die Morphologie der photoaktiven Schicht. Sind ungenügend ausgebildete Perkulationspfade vorhanden, so ist der Ladungstransport erschwert. Wird die Solarzelle mit Ladungsträgern geflutet (Messung mit Hintergrundbeleuchtung), so kann dies zu einem behinderten Transport der durch das Messsignal erzeugten Ladungsträger kommen und die $EQE(\lambda)$ wird geringer im Vergleich zur Messung ohne Hintergrundbeleuchtung. Umgekehrt kann es jedoch auch zu Photodotierung durch die Hintergrundbeleuchtung kommen.^{75,76} Dabei erhöht sich die Perkulationsfähigkeit und die $EQE(\lambda)$ nimmt im Vergleich zur Messung ohne Hintergrundbeleuchtung zu. Die EQE-Messungen erfolgten mit einem Bentham Spectral Response Characterisation System.

2.7.2 Optische/elektrooptische Eigenschaften und qualitative Beschreibung der Morphologie

Absorptionsspektroskopie

Die Bestimmung des Absorptionsverhaltens von photoaktiven Materialien ist von hoher Bedeutung, da sie maßgeblich für die potentielle Ladungsträgererzeugung ist. Des Weiteren lässt sich aus dem Absorptionsverhalten des Polymers auch auf die Ordnung der

Polymerphase schließen. Im Gegensatz zu amorphen Polymeren tritt bei kristallinen Polymeren ein zusätzlicher Absorptionspeak bzw. eine Absorptionsüberhöhung an der Absorptionskante auf.^{77,78} Diese ist auf gekoppelte Phononenschwingung (Kristallschwingung) im geordneten „Polymerkristall“ zurückzuführen. Zum Vergleich sind in Abbildung 13 die Absorptionsspektren eines teilkristallinen- und eines amorphen Polymers (AnE-PVab und AnE-PVba) dargestellt. Beide Polymere lassen aufgrund ihrer identischen Polymerhauptkette dieselben elektronischen Eigenschaften erwarten. Man sieht jedoch deutlich, dass durch Kristallisation des Polymers ein weiterer Absorptionspeak an der Absorptionskante entsteht. Zudem tritt eine Rotverschiebung des Spektrums auf. Dies ist auf das Zusammenrücken der Polymerhauptketten und der stärkeren elektronischen Kopplung zurückzuführen, der HOMO-LUMO-Abstand des Polymers wird kleiner und es können niederenergetischere Photonen absorbiert werden.

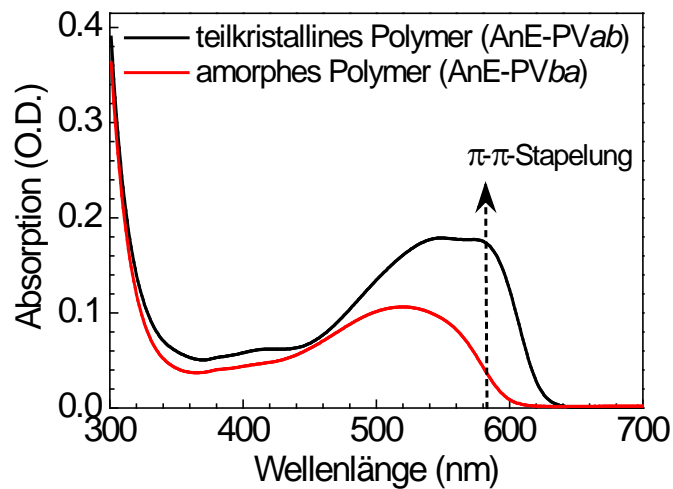


Abbildung 13: Absorptionsspektren eines teilkristallinen und eines amorphen Polymers (AnE-PVab und AnE-PVba).

Die Anordnung der Polymerketten erfolgt zum einen entlang der π -konjugierten Polymerhauptketten, weswegen man diese Anordnung auch als π - π -Stapelung mit dem Stapelabstand $d_{\pi\pi}$ bezeichnet. Die so erzeugten Stapel ordnen sich zum zweiten zu einem Schichtsystem mit dem Zwischenschichtabstand d_{inter} zusammen. Solch ein π - π -Stapel-Schichtsystem ist exemplarisch in Abbildung 14 dargestellt.

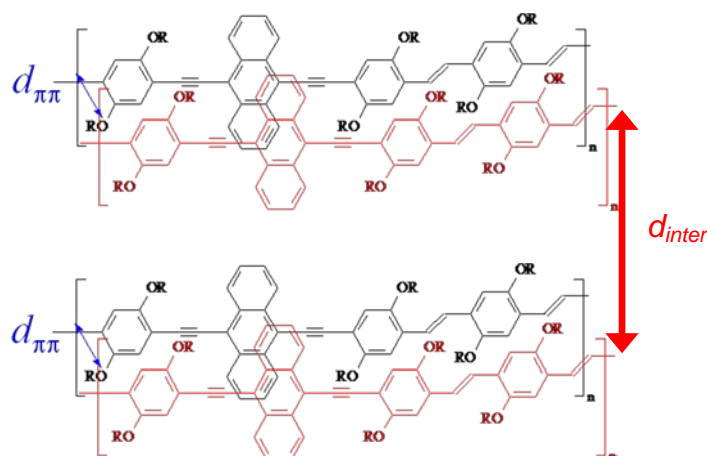


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines „Polymerkristalls“.

Die Absorption A der Polymerfilme bzw. Polymer/Fulleren-Mischfilme ist nicht direkt messtechnisch zugänglich, kann aber über die Messung der Transmission T und Reflexion R erschlossen werden. Leitet man einen Lichtstrahl durch ein Medium, so wird ein Teil des Lichts absorbiert oder reflektiert, d.h. das transmittierte Licht T hat eine geringere Intensität als das eingestrahlte Licht I_0 :

$$I_0 = A + T + R$$

Streueffekte sind hierbei nicht berücksichtigt, da diese bei guter Filmqualität (Rauheit deutlich kleiner als die Lichtwellenlänge, z.B. $\sim 1/100$ der Lichtwellenlänge) vernachlässigbar klein sind.^{79,80}

Die Messung erfolgt als Vergleichsmessung mit und ohne Probe (Zweistrahprinzip). Als Lichtquelle dient eine Kombination aus Deuterium- und Halogenlampe um den spektralen Messbereich vom Ultraviolett über sichtbares Licht bis ins nahe Infrarot abzudecken, konkret 300...1100 nm. Die Transmissions- und Reflexionsspektren wurden mittels des sogenannten VW-Setup in einem Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Varian) aufgenommen. Zunächst wurde das Gerät ohne Probe kalibriert; bei der Kalibrierung wurde die 100%-Grundlinie (Transmission) mittels V-Setup aufgenommen und die 0%-Grundlinie (Reflexion) mittels W-Setup aufgezeichnet. Anschließend wurden die Proben gemessen und die Absorption bestimmt. Das Schema des VW-Messprinzips ist in Abbildung 15 dargestellt.

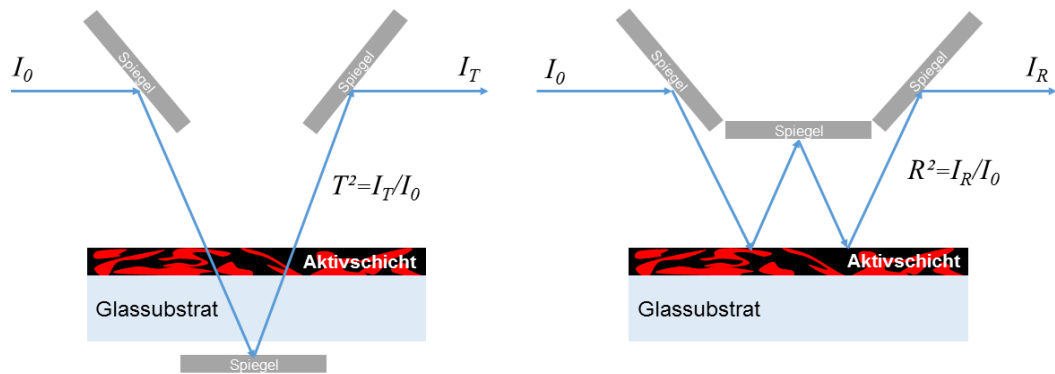


Abbildung 15: VW-Setup eines Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometers. Links: V-Setup zur Transmissionsmessung, rechts: W-Setup zur Reflexionsmessung.

Photolumineszenzspektroskopie

Unter Photolumineszenz versteht man die strahlende Rekombination der durch Photoabsorption erzeugten Exzitonen. In reinen Polymerphasen kommt es nicht zur Exzitonentrennung und das erzeugte Elektron-Loch-Paar rekombiniert vornehmlich strahlend. Dies führt zu einer für das Polymer typischen Photoemission. Führt man den Versuch an einer reinen Fullerschicht durch, so findet eine für das Fullerene typische Photoemission statt. In der Polymer:Fulleren-Mischung kommt es zur Ladungstrennung an der Polymer/Fulleren-Grenzfläche und es findet keine oder nur eine sehr schwache Rekombination in den reinen Phasen statt. Die Polymer- und Fullerenemission verschwindet bei homogener stöchiometrischer Durchmischung von Polymer und Fulleren nahezu vollständig. In diesem Fall tritt aber eine neue Emissionsbande der Mischphase auf. Rekombinieren Elektronen und Löcher an der Polymer/Fulleren-Grenzfläche, kommt es zur sogenannten Ladungstransferemission. In der Praxis können alle drei Emissionsarten parallel auftreten. Je nach Intensität der einzelnen Emissionsbanden kann auf den Grad der Durchmischung von Polymer und Fulleren geschlossen werden. Liegt eine Phasenseparation vor, emittieren die reinen Phasen je nach Größe unterschiedlich stark. Damit ist die Photolumineszenz auch eine wichtige Untersuchungsmethode, die qualitativen Aufschluss über die Mischungsmorphologie und die Phasenseparation liefert. Die Photolumineszenzspektren für reines Polymer (AnE-PVab) und reines Fulleren (PCBM) sowie des Ladungstransferexzitons (AnE-PVba:PCBM) sind in Abbildung 16 dargestellt (zur besseren Erkennbarkeit wurden die Spektren normiert). Bei der Bewertung der PL-Spektren ist jedoch zu beachten, dass die Quanteneffizienz für strahlende

Rekombination der Polymer-, PCBM- und deren Mischphase unterschiedlich groß ist. Die Photolumineszenz hat daher nur qualitative Aussagekraft.

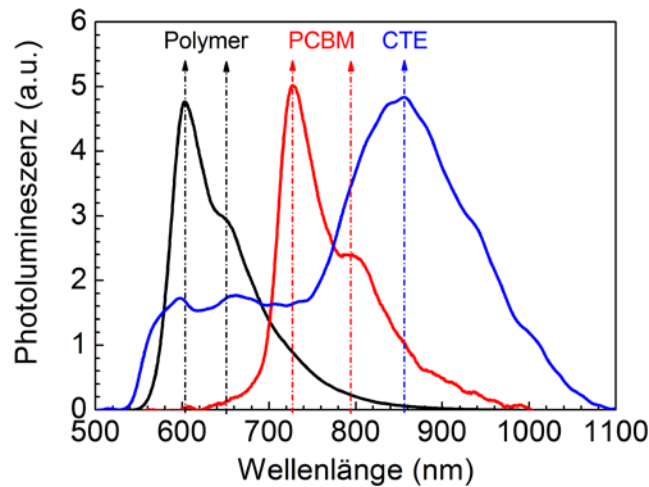


Abbildung 16: Photolumineszenzspektren der reinen Materialien (Polymer und PCBM) sowie der Mischphase bzw. Polymer/PCBM-Grenzfläche.

Der schematische Aufbau des Photolumineszenzmessplatzes ist in Abbildung 17 dargestellt. Er besteht im Wesentlichen aus einer monochromatischen Anregungslichtquelle und einem Faserspektrometer. Als Anregungsquelle dient ein Diodenlaser mit der Wellenlänge 405 nm (Thorlabs CPS405). Das Laserlicht ist wesentlich intensiver als das Probensignal und führt zum Detektorüberlauf im Spektrometer (Avantes AvaSpec-ULS2048x64). Um das gestreute oder reflektierte Laserlicht vom Spektrometer fernzuhalten, befindet sich ein Langpassfilter (Avantes GL-GG475-12) zwischen Probe und Spektrometer, der nur Wellenlängen größer 475 nm transmittiert. In diesem Wellenlängenbereich liegt auch das zu erwartende Probensignal.

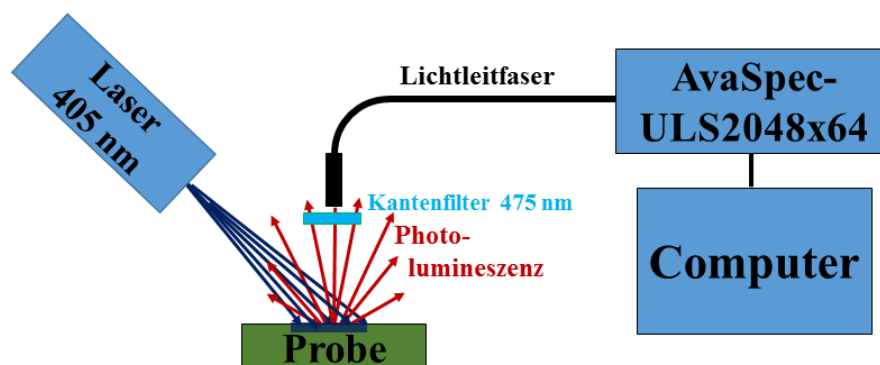


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Photolumineszenzmessplatzes.

Elektrolumineszenzspektroskopie

Die Elektrolumineszenzmessung erfolgt ähnlich der Photolumineszenzmessung, jedoch an der Solarzelle und nicht am Film. Bei der EL werden die rekombinierenden Ladungsträger nicht durch Photoabsorption generiert, sondern über die Elektroden in die Solarzelle injiziert. Die Elektronen werden in die Elektronen extrahierende Elektrode, die Löcher in die Loch extrahierende Elektrode injiziert. Wie bei der PL-Messung können Rückschlüsse auf die Morphologie der photoaktiven Schicht gezogen werden. Liegt ein durchgehendes Polymernetzwerk zwischen beiden Elektroden vor, so können beide Ladungsträger in der reinen Polymerphase rekombinieren. Es wird das auch schon aus der PL typische Spektrum des Polymers emittiert. Das gilt ebenso für die Fullerenphase. Sind die perkolierenden Phasen unterbrochen, z.B. durch Anreicherungsschichten des komplementären Materials an einer oder beiden Elektroden, so können die Ladungsträger nur an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche rekombinieren. Es kommt zur Emission des Ladungstransferkomplexes. Das ist ebenso der Fall, wenn Donator und Akzeptor vollständig durchmischt sind, d.h. keine Perkulationspfade vorliegen. Die EL-Messung lässt darüber hinaus Rückschlüsse über die strukturelle Ordnung der Materialien an der Donator/Akzeptor-Grenzfläche zu. Die Elektrolumineszenz dient somit auch der Strukturaufklärung der photoaktiven Schicht. Die Messungen erfolgten mit demselben Setup wie für die Photolumineszenzmessung. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Solarzellen wurden von einem eigens konstruierten Probenhalter getragen. Die Konstantstromversorgung zur Ladungsträgerinjektion in die Solarzelle erfolgte über eine Keithley 2600 Source Measure Unit mit 100 mA, die Detektion des Proben-signals erfolgte mit dem Avantes AvaSpec-ULS2048x64.

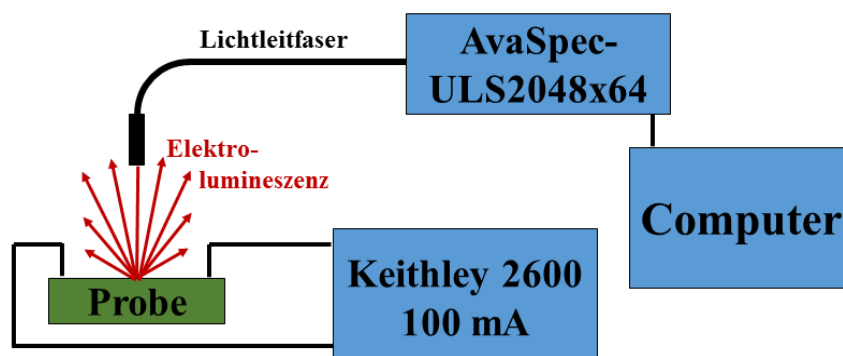


Abbildung 18: Schematischer Aufbau des Elektrolumineszenzmessplatzes.

2.7.3 Quantitative Beschreibung der Morphologie

Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird mittels einer Blattfeder (engl.: Cantilever), die mit einer Messspitze versehen ist, eine flächige Probe abgerastert. Die Spitze erfasst dabei die Oberflächenbeschaffenheit der Probe und bewegt den Cantilever in vertikaler Richtung auf und ab. Über die Reflektion eines Laserstrahls am Ende des Cantilevers kann diese Bewegung mittels Vier-Sektoren-Photodiode aufgezeichnet werden. Die Photodioden registrieren die relativen Intensitätsänderungen des reflektierten Laserstrahls zueinander, je nach Ablenkung des Strahls. Die Auswerteelektronik berechnet daraus die relativen Höhenänderungen auf der Probenoberfläche. Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist in Abbildung 19 dargestellt. Die laterale Auflösung ist jedoch durch die Geometrie der Messspitze begrenzt, siehe Abbildung 20.

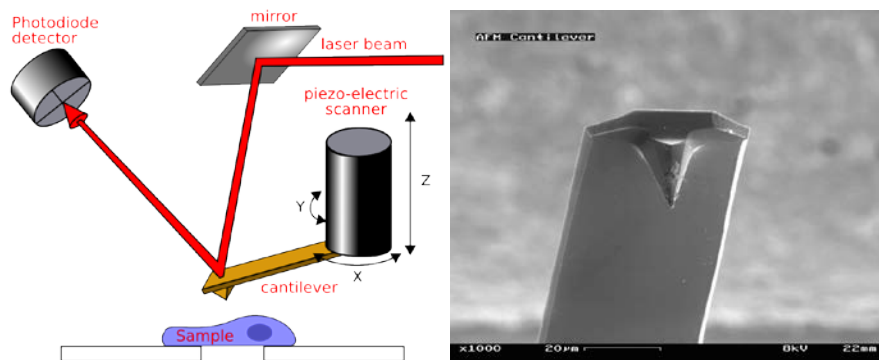


Abbildung 19: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops (links) und raster-elektronenmikroskopische Aufnahme eines Cantilevers (rechts). (Quellen: 81,82)

Die Messung erfolgt entweder über mechanische Wechselwirkung der Spitze mit der Probenoberfläche (Kontakt-Modus) oder über kontaktlose magnetische und elektrostatische Wechselwirkungen sowie induzierte Dipolwechselwirkung zwischen der Spitze und den Oberflächenatomen (Nicht-Kontakt-Modus). Im Nicht-Kontakt-Modus wird die Blattfeder über ein Piezoelement zum Schwingen gebracht. Durch Wechselwirkung mit der Probenoberfläche entsteht ein Schwingkreis. Ändern sich die Wechselwirkungsstärken, so führt dies zu einer Phasenverschiebung im Schwingkreis, aus dem nicht nur die Topographie der Probe sondern auch Änderungen in der Probenzusammensetzung berechnet werden können.

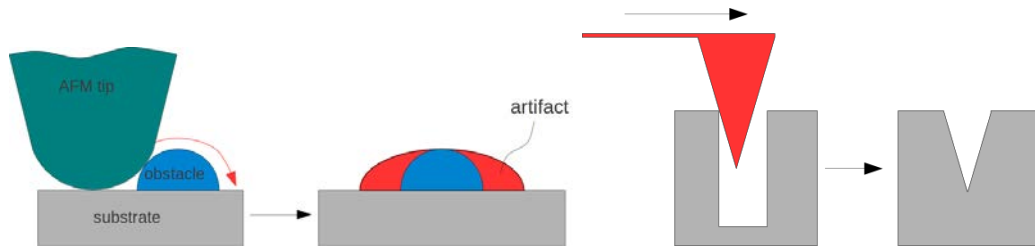


Abbildung 20: Auflösungsbegrenzung und Messfehler definiert durch Proben- und Spitzengeometrie. (Quellen: 83,84)

Eine Kombination aus Kontakt- und Nicht-Kontakt-Modus ist der intermittierende Modus (engl.: tapping mode). Hier wird die Blattfeder mit der Resonanzfrequenz zum Schwingen gebracht. Bei Wechselwirkung mit der Probe kommt es zur Änderung der Resonanzfrequenz und somit der Amplitude und Phase der Schwingung. Über ein Piezoelement wird der Abstand der Spitze zur Probenoberfläche so nachgeregt, dass die Amplitude konstant bleibt. Aus der Höhenverschiebung der Messspitze ist die Topographie der Probe direkt zugänglich. Diese Methode ist am weitesten verbreitet, da sie unter Umgebungsbedingung eine hohe Auflösung auch an unterschiedlich harten Proben bietet. Daher werden Polymerfilme auch in diesen Modus untersucht. Die Messungen zu dieser Arbeit erfolgten mit einem Veeco Dimension 3100 AFM.

Weitwinkelaufgelöste Röntgenstreuung im streifenden Einfall

Kristalline Strukturen und ihre Gitterkonstanten lassen sich mittels Röntgenbeugung untersuchen. Bei periodisch geordneten Strukturen (Kristallen) kommt es unter bestimmten Voraussetzungen zu konstruktiver Interferenz der an den Netzebenen gestreuten Lichtwellen. Hierzu verwendet man monochromatische Röntgenstrahlung, die an den Elektronendichten der Atome (also den Bindungen zwischen den Atomen) gestreut wird. Um strukturelle Informationen zu erhalten, muss die Wellenlänge der Röntgenstrahlung kleiner als die zu erwartende Strukturgröße (Netzebenenabstand) sein. Unter bestimmten Einfallswinkeln θ tritt Reflexion der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge und dem Netzebenenabstand des Kristalls (Gitterkonstante d) auf. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 21 dargestellt. Aus dieser Darstellung lässt sich die sogenannte Bragg-Bedingung für die Reflexion der Röntgenstrahlung an den Netzebenen ableiten:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta .$$

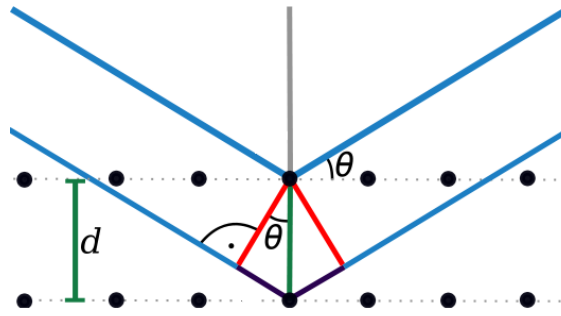


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung an zwei Netzebenen eines Kristalls.

Rastert man bei bekannter Wellenlänge λ den Einfallswinkel θ an einem unbekannten Kristall ab, so misst man ein winkelabhängiges Beugungsbild, aus dem die Gitterkonstante d mit der gegebenen Gleichung für die Bragg-Reflexion berechnet werden kann. Führt man die Messung am rotierenden Substrat durch, kann auf diese Weise die dreidimensionale Orientierung der Kristallite in polykristallinen Proben gemessen werden. Diese Methode ist neben den anorganischen kristallinen Festkörpern prinzipiell auch auf (teil)kristalline Polymer anwendbar.⁸⁵⁻⁸⁷ Aufgrund der geringen Streudichte von Polymeren führt man das Röntgenexperiment an Polymerfilmen unter streifenden Einfall und konstanten Einfallswinkel durch (GiWAXS). Dadurch wird ein wesentlich größeres Probenvolumen erfasst als unter steilem Einfall. Gemäß der Bragg-Gleichung werden hier nur Beugungsanteile im Weitwinkel berücksichtigt, was Strukturgrößen im Subnanometerbereich impliziert. Der Einfallswinkel liegt bei 0.2° für die Volumenuntersuchung und 0.1° für oberflächensensitive Untersuchung. Der experimentelle Aufbau und ein typisches Streubild sind in Abbildung 22 dargestellt.

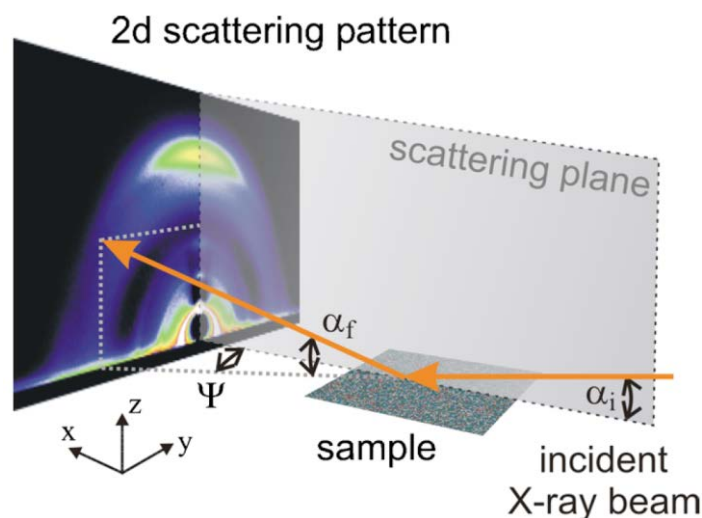


Abbildung 22: Schematische Darstellung der GiWAXS-Messung. (Quelle: 88)

Je nach Kristallorientierung wird der Röntgenstrahl in eine bevorzugte Raumrichtung gestreut. Ist die Kristallorientierung isotrop in polykristallinen Proben, so erscheint das Beugungsbild als Kreis. Die Gitterkonstante $d = 2\pi / q$ ergibt sich aus dem Streuvektor $q = \sqrt{q_y^2 + q_z^2}$ mit q_y und q_z als horizontale und vertikale Komponente seiner Projektion auf dem Flächendetektor. Ist lediglich die Kristallinität an sich von Interesse, so integriert man die GiWAXS-Beugungsintensität radial auf. Die Kristallausrichtung spielt jedoch bei photoaktiven Schichten eine große Rolle, da die Orientierung der Polymerkristallite Einfluss auf die Ladungsträgermobilität und Extraktion an den Elektroden hat. Die Lochextraktion an der Kathode der Solarzelle ist im Gegensatz zur „edge-on“ Konfiguration für die sogenannte „face-on“ Konfiguration verbessert, siehe Abbildung 23, da die „elektrisch leitende“ Polymerhauptkette flach auf der extrahierenden Elektrode aufliegt.

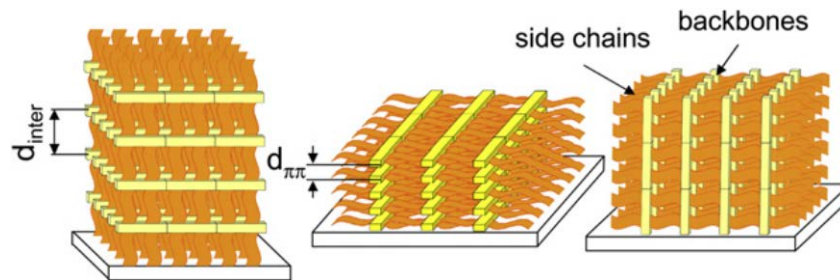


Abbildung 23: Anordnung der Polymerkristallite relativ zum Substrat: links „edge-on“, Mitte „face-on“ und rechts vertikale Anordnung. (Quelle: 89)

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse erfolgten in Kooperation mit Prof. Silke Rathgeber an der BW4 beam line HASYLAB DESY in Hamburg. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug $\lambda = 0.138 \text{ nm}$ mit einer Bandbreite von 10^{-4} nm . Die Größe des Messpunktes betrug $78 \mu\text{m} \times 46 \mu\text{m}$ in horizontaler und vertikaler Richtung.

3. Ergebnisse

Die folgende Ergebnisdiskussion umfasst drei methodische Ansätze zur kontrollierten morphologischen Ausbildung der photoaktiven Schicht und den damit verbundenen photovoltaischen Eigenschaften. Inhaltlich aufeinander aufbauend beinhaltet dies den Einfluss der Fullerenderivatisierung auf die Aggregation der teilkristallinen Copolymere AnE-PV ab und AnE-PV $stat$, daraus folgend die gezielte Aggregation der Polymerphase des teilkristallinen Copolymers AnE-PV $stat$ in Lösung, und schließlich den Ansatz einer ternären Mischung von zwei Copolymerderivaten, des teilkristallinen AnE-PV ab und des amorphen AnE-PV ba , mit PCBM zu einer verfeinerten Steuerung der Morphologie unter Zuhilfenahme der vorhergehenden Erkenntnisse.

Außerdem soll in diesem Zusammenhang ein kombinatorischer Einsatz einer Vielzahl von Messmethoden die Möglichkeit eröffnen, die Aktivschichtmorphologie modellhaft zu rekonstruieren. Dieser Ansatz soll im Rahmen der Untersuchung des Einflusses der Fullerenderivate auf die Morphologie (siehe 3.1) erschlossen werden. Weiterführend sollen qualitative und quantitative Analysemethoden auf die Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie angewandt werden, um tiefere Einblicke in strukturelle Ordnung der Polymerphase zu erlangen. Die Verknüpfung der gefundenen Morphologien mit den photovolatischen Eigenschaften zielt schließlich auf ein tieferes Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Polymer-Fulleren-Heteroübergangssolarzellen.

3.1 Einfluss stark variierender Fullerenderivatisierung

3.1.1 Motivation

Die Derivatisierung bzw. Seitenkettensubstitution des Fullerenkäfigs hat einen starken Einfluss auf die Morphologie der photoaktiven Schicht und damit auf die photovoltaischen Eigenschaften der Solarzelle.⁹⁰⁻⁹² Wie für P3HT gezeigt, ist die Löslichkeit des Fulleren ein Schlüsselparameter für die Ausbildung einer geeigneten Aktivschicht-Morphologie.^{25,90} In der folgenden Studie soll daher der Einfluss der Fullerenderivatisierung auf die Ausbildung der Morphologie hinsichtlich Phasenseparation und Polymeraggregation untersucht werden. Als Basis dient das teilkristalline Copolymer AnE-PV ab , das bereits in früheren Studien zu P3HT vergleichbare photovoltaische Eigenschaften gezeigt hat. Der Hauptaugenmerk soll in folgender Untersuchung darauf liegen, durch die Kombination spektroskopischer sowie elektrischer Charakterisierung

dünnen Schichten und Solarzellen eine Methodik zu entwickeln, die es ermöglicht, ein dreidimensionales Abbild der Schichtmorphologie zu erschließen, fernab zeit- und kostenintensiver Methoden wie Elektronentomographie.⁹³

3.1.2 Probenpräparation

Zur Schichtabscheidung dünner photoaktiver Filme wurde das teilkristalline Polymer AnE-PVab mit dem jeweiligen Fullerenderivat in Chlorbenzol (CB) gelöst. Das Massenverhältnis von AnE-PVab:Fullerenderivat wurde zur besseren Vergleichbarkeit für alle Fullerenderivate auf 1:2 festgelegt und alle Schichten bei der identischen Drehzahl (800 U/min) schleuderbeschichtet. Die Polymerkonzentration in der Lösung wurde auf 0.5 Gewichtsprozent (wt.-%) bezüglich des Lösemittels festgelegt, d.h. 5 mg AnE-PVab gelöst in 1 ml CB. Die chemischen Strukturen der eingesetzten Materialien sind in Abbildung 24 dargestellt.

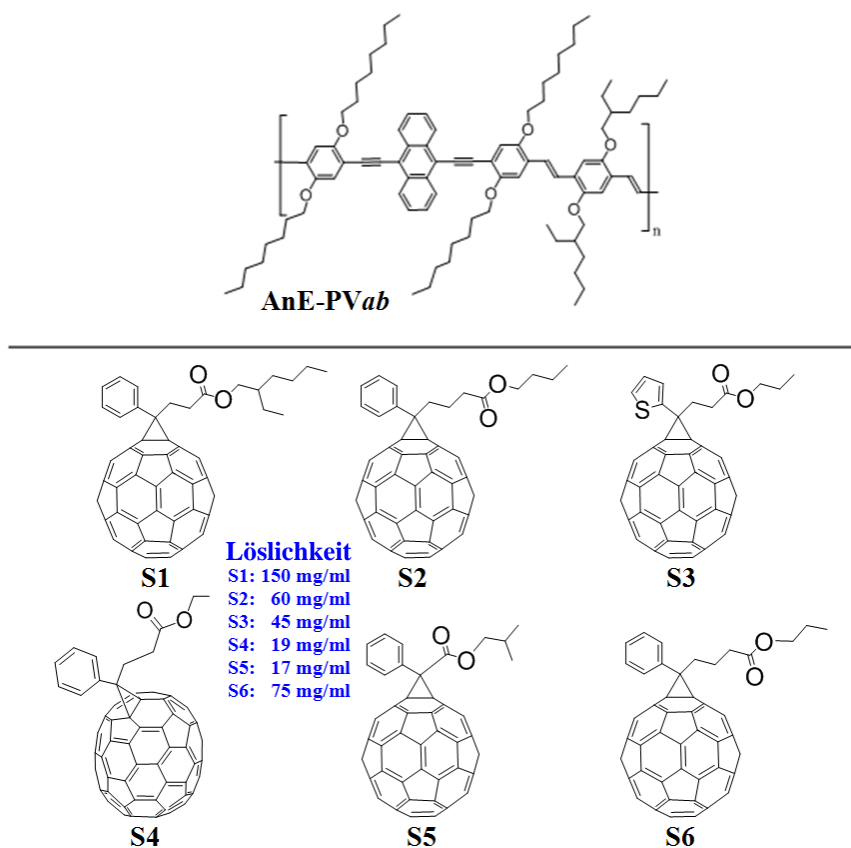


Abbildung 24: Chemische Strukturen der verwendeten Materialien und die Löslichkeit der eingesetzten Fullerenderivate in Chlorbenzol.

Für optische Untersuchungen, d.h. Absorption und Photolumineszenz, wurden die photoaktiven Schichten auf gereinigten Glassubstraten abgeschieden, für die Röntgenbeu-

gungsexperimente auf gereinigten Siliziumsubstraten. Für die Solarzellpräparation wurden strukturierte Indium-Zinn-Oxid (ITO)-beschichtete Glassubstrate verwendet. Zur selektiven Kontaktierung der späteren Elektroden wurde ein 6 mm breiter Streifen ITO an einer Kante des quadratischen 1“×1“ großen Substrats mittels Zinkpulver und 32% Salzsäure weggeätzt. Anschließend wurden die Substrate mit folgender Sequenz im Ultraschallbad gereinigt: Toluol, Aceton und Isopropanol. Danach wurde mittels Schleuderbeschichtung (3000 U/min) eine etwa 30 nm dicke Lochtransportschicht, das Poly-3,4-ethylendioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), auf den getrockneten Substraten abgeschieden. Gegenüber der geätzten Kante wurde ein Streifen des PEDOT:PSS entfernt, um später die ITO-Schicht zu kontaktieren. Die PEDOT:PSS-Schicht wurde anschließend bei 170°C für 15 min getrocknet um Wasserrückstände aus der Schicht vollständig zu entfernen. Danach wurden die noch heißen Substrate umgehend in eine Handschuhbox mit Stickstoffatmosphäre gebracht um eine erneute Wasserpenetration in die PEDOT:PSS-Schicht zu verhindern. Nach dem Abkühlen der Substrate wurden die photoaktiven Schichten aufgebracht. Die beschichteten Substrate wurden anschließend in eine Schattenmaske gelegt und diese in eine Bedampfungsanlage eingesetzt. Nach Erreichen des Enddrucks $<10^{-5}$ mbar wurden Aluminiumelektroden aufgedampft, so dass zum einen das ITO kontaktiert wurde und zum zweiten die gegenüberliegende Seite der photoaktiven Schicht. Die Austrittsarbeit des Aluminiums liegt unterhalb der Fullerenderivat-LUMOs und eignet sich daher gut als Elektronen sammelnde Elektrode.^{94,95} Nach erfolgreicher Elektrodenbeschichtung wurden die Substrate mit einem Glasplättchen und UV-aktiviertem Kleber versiegelt. Die Glasplättchen wurden aufgeklebt und der Kleber mit einer UV-Lampe ausgehärtet. Der gesamte Solarzellpräparationsprozess ist in Abbildung 25 schematisch dargestellt.

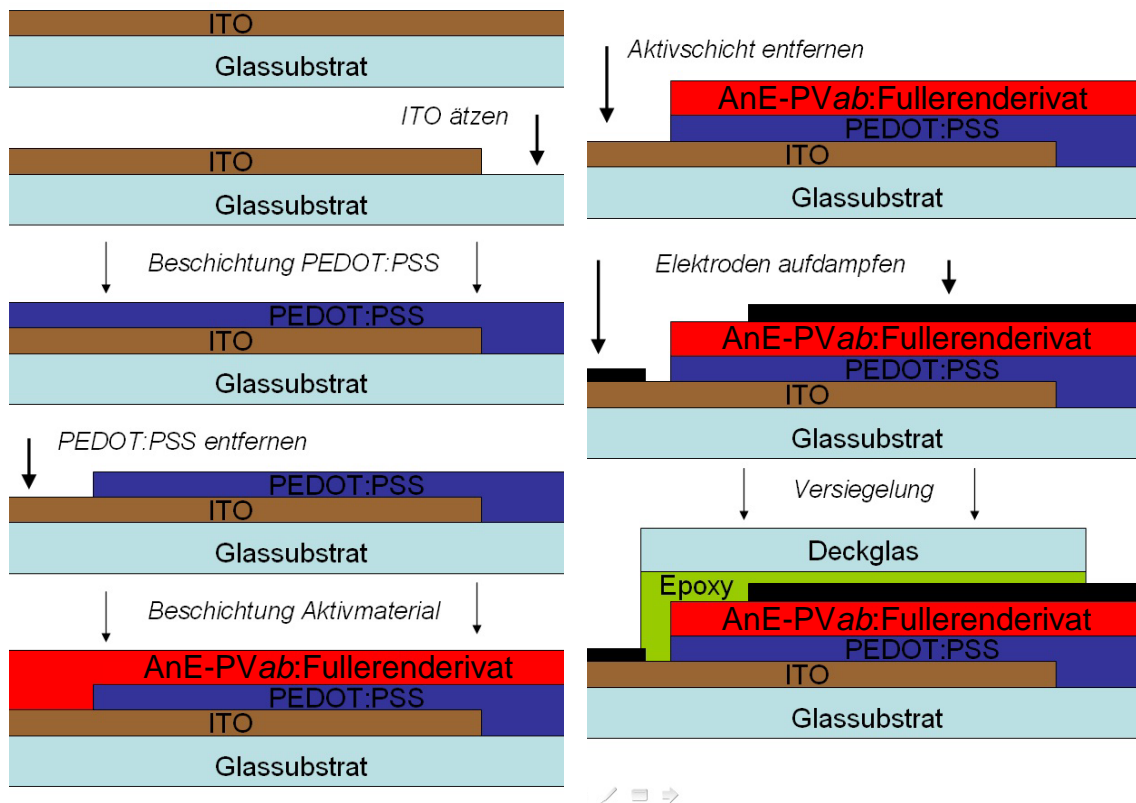


Abbildung 25: Schematischer Ablauf der Solarzellpräparation.

3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Entwicklung des Methodenansatzes zur dreidimensionalen Abbildung der Schichtmorphologie

Die Volumenmorphologie der photoaktiven Schicht kann durch viele verschiedene Parameter beeinflusst werden. Im vorliegenden Fall wurde die Morphologie durch Mischen des Polymers AnE-PVab mit verschiedenen Fullerenderivaten manipuliert, was zu einer Gesamtheit von sehr unterschiedlichen Morphologien führte. Erste Informationen über die Morphologie der Mischung kann aus AFM-Messungen gewonnen werden. Die Topographiebilder der verschiedenen AnE-PVab:Fullerenderivat Mischungen sind in Abbildung 26 zusammengefasst dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Oberflächenmorphologie der dünnen Schichten drastisch durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen, aufgrund der Molekülstruktur und Löslichkeit der verschiedenen Fullerenderivate, beeinflusst wird. Topographien von sehr feinskaliert über grobkörnige und faserige Strukturen bis hin zu großen Linsenstrukturen wurden dadurch hervorgerufen.

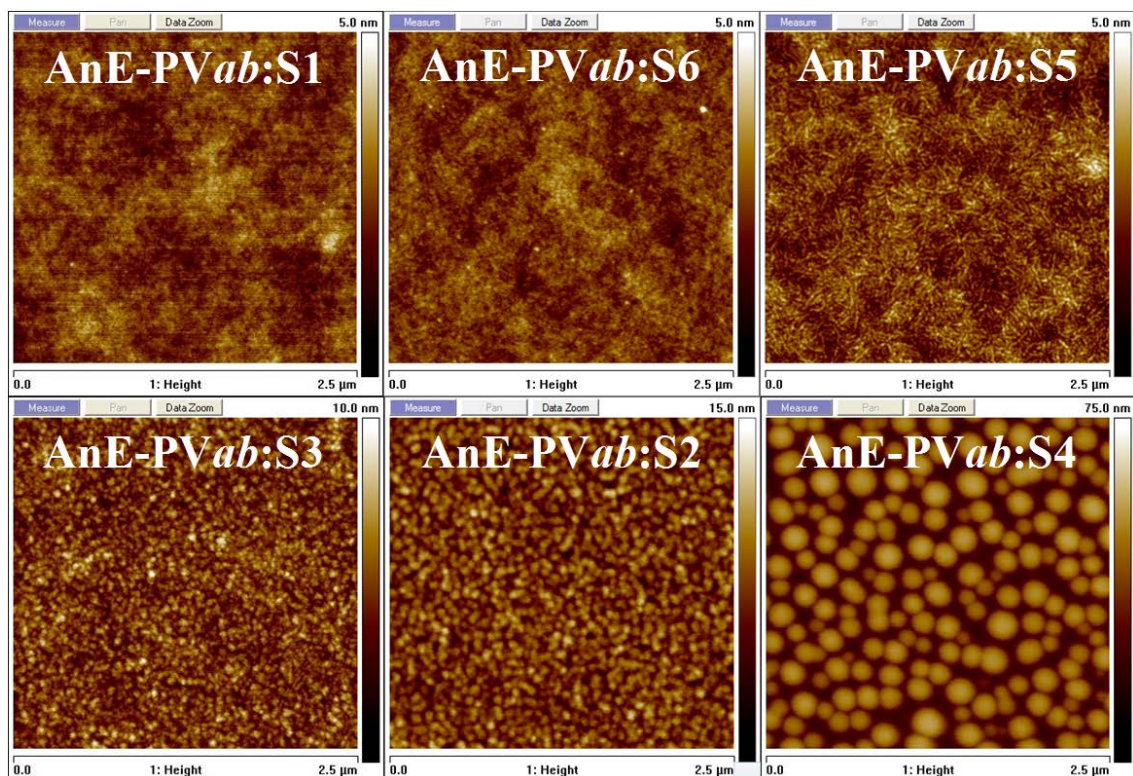


Abbildung 26: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographiefnahmen der untersuchten AnE-PVab:Fullerenderivat-Mischungen. Man beachte die unterschiedlichen Höhenskalen. (Quelle: 76)

Diese Topographien lassen eine Aussage über die Mischungsmorphologie ableiten, auch wenn nur die Oberfläche des Mischfilms untersucht wurde. In den meisten Fällen setzt sich die Oberflächenmorphologie im Volumen fort. Zum Beispiel lässt die Beobachtung der Faserstrukturen teilweise auf die Polymerkonformation in der Mischung schließen. Es ist zwar nicht klar, ob diese Fasern bzw. selbstaggregierten Strukturen bereits in der gemeinsamen Lösung oder während der Filmbildung entstanden, sie sind jedoch einer gewissen Inkompatibilität oder Abstoßung zwischen AnE-PVab und dem Fullerenderivat zuzuschreiben. Somit ist anzumerken, dass die Wechselwirkung mit verschiedenen Fullerenderivaten die Konformation des Polymers im Mischungsfilm steuern kann. Die Topographiebilder geben an dieser Stelle bereits Informationen über das Ausmaß der Phasentrennung zwischen Polymer und Fulleren. In früheren Studien wurde bereits gezeigt, dass die Wahl des Lösungsmittels in PPV-basierten Polymer:Fulleren-Mischungen aufgrund der Fullerenlöslichkeit zu fein bis grob phasengetrenten Morphologie führen kann.^{29,96-98} Es ist jedoch auch offensichtlich, dass AFM-Topographiemessungen nicht ausreichend detaillierte Informationen über die Mischungsmorphologie im Volumen liefern können. Im einfachsten Sinne treten keine

Änderungen innerhalb der Mischungsorganisation über die Schichttiefe auf. Allerdings kann die Segregation einer Komponente in Richtung der Oberfläche oder der Unterseite des Films zu Änderungen in der Mischungszusammensetzung führen.^{50,99-104} Deshalb wurde hier eine Kombination der topographischen Untersuchungen mit spektroskopischen und optoelektronischen Messungen angewandt, um Rückschlüsse auf die Volumenmorphologie ziehen zu können. Zusätzlich wurden strukturelle Charakterisierungen mittels GiWAXS durchgeführt, um die Rückschlüsse aus den „einfachen“ Messungen zu überprüfen.

Abbildung 27 zeigt Querschnitte schematischer Volumenmorphologien, ohne jedoch eine bevorzugte Grenzflächenanreicherung bezüglich Atmosphäre oder Substrat zu berücksichtigen.

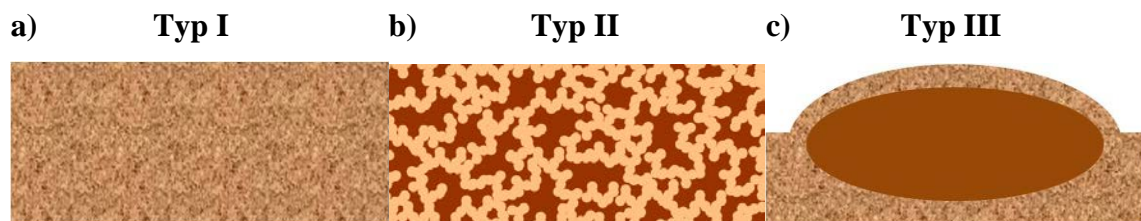


Abbildung 27: Querschnitte denkbarer Volumenmorphologien, abgeleitet von der jeweilig sichtbaren Oberflächenmorphologie. Es ist zwar nicht explizit dargestellt, aber Typ III lässt bis zu einem bestimmten Ausmaß auch eine Polymeraggregation zu. (Quelle: 76)

Diese Beispiele veranschaulichen in welchen Ausmaß die Phasentrennung, bestimmt durch die Polymer-Fullerenderivat-Kompatibilität, Kristallinität und Löslichkeit in dem gemeinsamen Lösungsmittel, gesteuert wird. Typ I (a) zeigt eine gute Verträglichkeit zwischen Polymer und Fulleren, die zu einer innigen Vermischung führt. Typ II (b) zeigt eine weniger innige Vermischung, hervorgerufen durch eine geringere Kompatibilität und Selbstaggregation bzw. teilweise Kristallisation des Polymers oder Aggregation des Fulleren. Typ III (c) zeigt die Situation im Falle einer gewissen Kompatibilität/Mischbarkeit zwischen Polymer und Fulleren bei gleichzeitig reduzierter Fullerenlöslichkeit im gemeinsamen Lösungsmittel. Aufgrund der geringeren Löslichkeit der Fullerenkomponente kommt es bereits in einem frühen Stadium der Filmbildung zur Ausfällung und Aggregation während des Trocknungsprozesses, was zu linsenförmigen Einschlüssen des Fullenderivats in der Mischungsmatrix führt.²⁹

Eine fein skalierte Oberflächenmorphologie kann möglicherweise einer homogen durchmischten Volumenstruktur zugeordnet werden. In der Regel zeigen auch reine

Schichten von amorphen Polymeren oder Fullerenen glatte Topographien. Eine gute Mischbarkeit von Akzeptor und teilkristallinem Donator kann ebenso zu einer fein skalierten Morphologie führen, indem der Akzeptor in die Polymerphase eindringt und damit zu einer Verzerrung/Auflösung der kristallinen Polymerphase führt. Polymere mit der Tendenz zur Kristallisation können im Falle einer Mischung oder für reine Polymeranreicherung unter bestimmten Umständen eine faserartige Konformation an der Oberfläche aufweisen. Im Allgemeinen führt die Kristallisation zur Selbstaggregation, die durch verschiedene Messungen detektiert werden kann. Zum Beispiel wurde bereits gezeigt, dass das Polymer AnE-PVab teilkristallin ist und dessen Aggregation durch einfache Absorptionsmessung nachgewiesen werden kann.¹⁰⁵

Prinzipiell sind die drei in Abbildung 27 eingeführten Typen von Mischungsmorphologien ausreichend, um die Situation im Volumen des Films zu beschreiben. Zusätzliche Polymer- oder Fullerenanreicherungsschichten werden in der nachfolgenden Diskussion an bestimmten Fällen in Betracht gezogen. Es sollte hier jedoch angemerkt sein, dass im Allgemeinen, und unabhängig von der Anwesenheit einer potentiell reinen kristallinen Phase, eine amorphe Mischung zwischen teilkristallinen Polymeren und Fullerenderivaten vorhanden ist. Dies basiert auf der Tatsache, dass weniger geordnete Bereiche eine Durchmischung aus entropischen Gründen begünstigen.³³ Eine kombinierte kristalline Struktur aus Polymer und Fulleren, wie für Poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophen) (PBTTT) gezeigt wurde¹⁰⁶, konnte im Falle von AnE-PVab nicht detektiert werden.

Für die Diskussion der vorgestellten Proben wurden alle spezifischen Informationen über die jeweilige Mischung in einer Abbildung dargestellt (von oben nach unten, von links nach rechts): AFM-Topographie, GiWAXS, die wahrscheinlichste Mischungsmorphologie und die photovoltaischen Parameter, optische Eigenschaften (Absorption und Photolumineszenz), optoelektronische Eigenschaften (externe Quanteneffizienz und Elektrolumineszenz) und schließlich die J-V-Kennlinie unter Beleuchtung mit einem AM 1.5 Klasse A Sonnenspektrumsimulator und die chemische Struktur des Fullerenderivats.

Als Grundlage für die folgenden optischen Charakterisierungen, sind in Abbildung 28 die Absorptions- und PL-Spektren des reinen AnE-PVab-Copolymers und einer 1:1-Mischung mit dem Fullerenderivat PCBM dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Polymer seine Stapel- bzw. Ordnungsfähigkeit auch in der Mischung mit 50 wt.-% Fulleren beibehält, da die Schulter der Polymerabsorption bei 580 nm deutlich sichtbar bleibt.

Die PL zeigt die vorherrschenden und charakteristischen optischen Übergänge für das Polymer und das Fulleren. Die zwei Haupt-PL-Peaks des reinen Polymers bei 625 und 670 nm können auch in der PL der Mischung detektiert werden. Die Mischung weist zusätzlich zwei Hauptübergänge des PCBM auf, welche bei 740 nm und 810 nm liegen. Da die Energieniveaus aller Fullerenderivate mit identischem Käfig nahezu gleich sind, unabhängig von der einzelnen Substitution, sind keine signifikanten Veränderungen in den Fulleren-PL-Übergangsenergien zu erwarten. Interessanterweise beträgt der Faktor der PL-Auslöschung von der AnE-PVab:PCBM-Mischung im Vergleich zum reinen AnE-PVab nur etwa 30, was wiederum darauf hinweist, dass das Polymer in teils reinen Phasen, vornehmlich teilkristallin aggregiert, vorliegt.

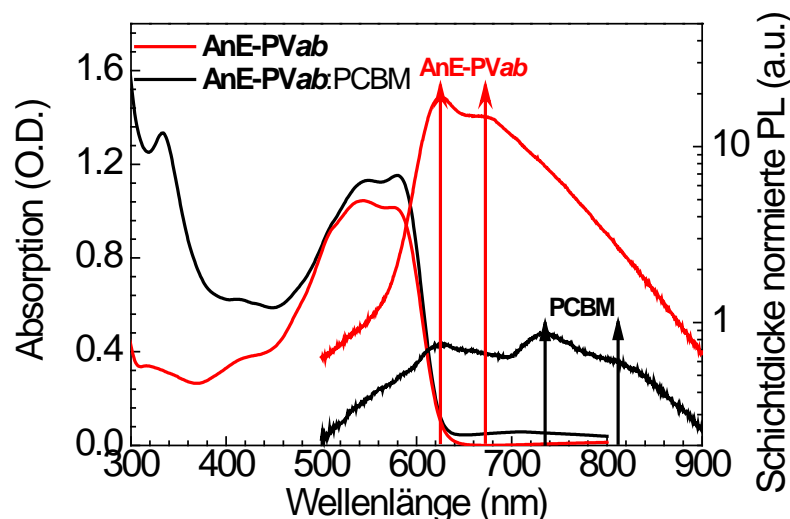


Abbildung 28: Absorptions- und Photolumineszenzspektren des reinen Polymers AnE-PVab und seiner Mischung mit dem Fullerenderivat PCBM. Die PL-Hauptübergänge des AnE-PVab liegen bei 625 nm und 670 nm. Die PL-Hauptübergänge des PCBM liegen bei 740 nm und 810 nm.

Mischungsmorphologie mit dem Fullerenderivat S1

Die erste Volumenmorphologie wurde durch Mischen des AnE-PVab mit dem Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C61-Propansäure-2-Ethylheptylester (S1) erzeugt. Abbildung 29 fasst die Ergebnisse von AFM-, der optischen-, optoelektronischen- und der Solarzell-Charakterisierung des AnE-PVab gemischt mit S1 zusammen. Die wahrscheinlichste, von den erzielten Ergebnissen abgeleitete, Querschnittsmorphologie ist ebenfalls gezeigt. Die AFM-Aufnahme der Filmoberfläche zeigt eine glatte feinskalierte Nanomorphologie, die auf eine innige Mischung von Polymer und Fullerenderivat hinweist. Die-

se Vermutung wird auch durch die GiWAXS-Ergebnisse bestätigt. Die GiWAXS-Messung der Probe 1 zeigt die niedrigste Intensität des Fullerenpeaks aller Proben.

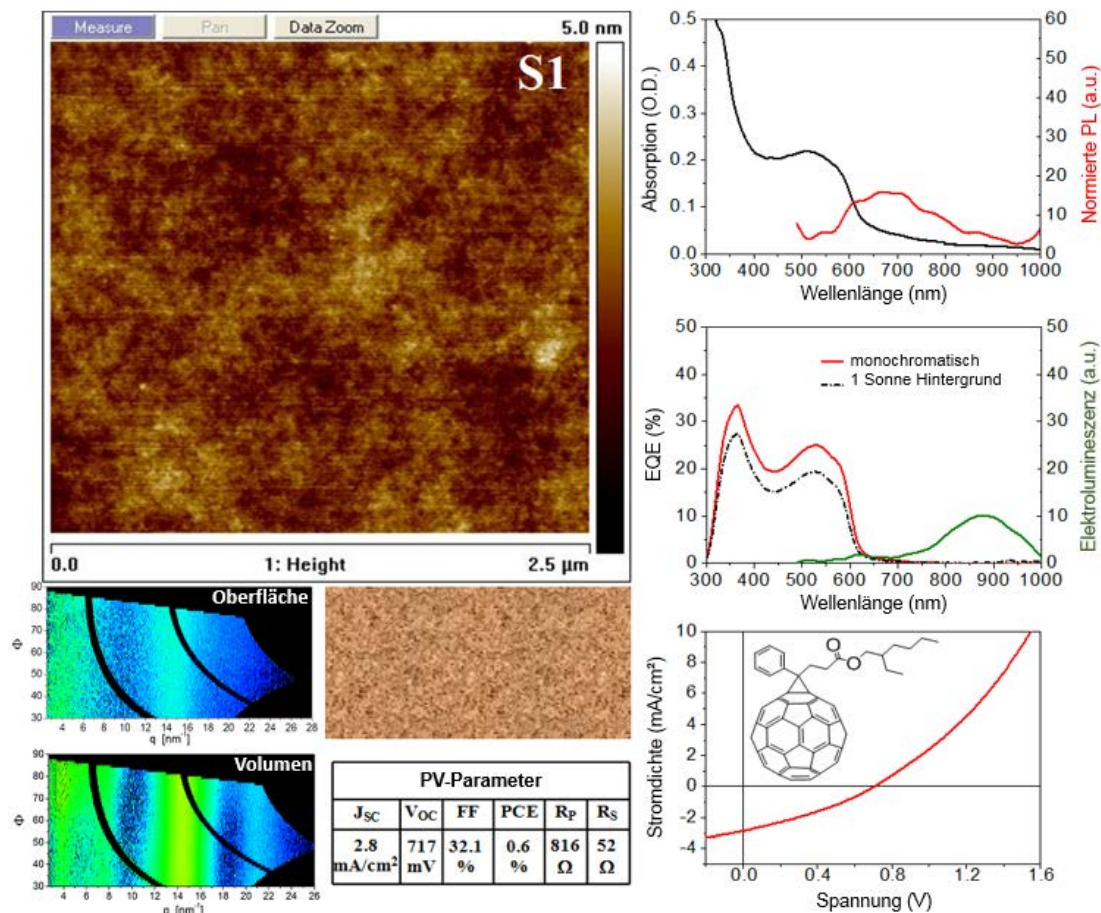


Abbildung 29: Experimentelle Ergebnisse der AnE-PVab:S1 Mischfilme und Solarzellen. Gezeigt ist die AFM-Aufnahme der Oberfläche, die GiWAXS-Daten für die oberflächen- und die volumensensitive Messung, die Absorptions- und Photolumineszenzspektren, sowie Externe Quanteneffizienz und das Elektrolumineszenzspektrum. Neben der J-V-Kennlinie unter Beleuchtung und den dazugehörigen photovoltaischen Parametern, ist sowohl die chemische Struktur des Fullenderivats als auch die vorgeschlagene Volumenmorphologie, abgeleitet aus der Kombination der Messdaten, dargestellt.

Die Polymer-Fulleren-Phasentrennung ist hier nur vergleichsweise niedrig. Nur ein sehr schwacher isotroper Streubeitrag der Polymerphase wird beobachtet, was in Übereinstimmung mit der Annahme ist, dass das Fulleren stark in die Polymerphase eingelagert wurde. Das oberflächenempfindliche Spektrum zeigt sehr ähnliche Eigenschaften wie das Volumenspektrum der photoaktiven Schicht. Dies legt nahe, dass sich die Oberflächenstruktur im Volumen fortsetzt.

Im Vergleich zu der ursprünglichen Optimierung mit PCBM^{107,108}, sind alle photovoltaischen Parameter und die Solarzelleistung nur sehr schwach ausgeprägt. Da Filme mit

ähnlicher oder sogar geringerer Schichtdicke bereits bis zu 6.6 mA/cm^2 Kurzschlussstromdichte aufzeigten, scheint der Großteil der Ladungsträger entweder nicht erzeugt worden zu sein oder die generierten Ladungsträger sind vor dem Erreichen der Elektroden rekombiniert. Grundlegende Informationen über die Schichtdicke können aus den Absorptionsspektren gezogen werden, liefern aber in diesem Fall nur relative Informationen. Da das PL-Signal vergleichsweise schwach ist, wie für Mischungen, die größere Ströme liefern, ist die PL-Auslöschung ähnlich effizient und die Ladungsträgergeneration scheint somit nicht den Photostrom zu begrenzen. Somit muss die Rekombination ursächlich für den kleinen Kurzschlussstrom sein. Durch gehemmten Ladungstransport wird die Rekombination ausgeprägter, was zu einem geringen Füllfaktor sowie kleinerer offener Klemmspannung führt. Der erschwerte Ladungstransport in dieser Volumenmorphologie wird auch in dem großen Serienwiderstand deutlich. Zieht man alle Informationen zusammen, deuten die Ergebnisse auf eine eher fein skalierte Volumenmorphologie mit unzureichenden Transporteigenschaften für beide Ladungsträgerarten hin. Daraus lässt sich zusammenfassend schließen, dass die vorliegende Volumenmorphologie fein skaliert sein muss - wie rechts unter der AFM-Aufnahme in Abbildung 29 angedeutet -, da keine Anzeichen für eine ausgeprägte reine Polymerphase nachgewiesen werden konnte und die Durchmischung zu einer morphologieabhängigen bimolekularen Rekombination zu führen scheint, was sich in dem kleinen Photostrom und Füllfaktor sowie der geringen Photospannung äußert.

Mischungsmorphologie mit dem Fullerenderivat S2

Die zweite Volumenmorphologie wurde durch Mischen des AnE-PVab mit dem Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C61-Buttersäurebutylester (S2) generiert. In Abbildung 30 sind die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst dargestellt. Die AFM-Aufnahme der Filmoberfläche zeigt eine grobkörnige Struktur, die zu einem gewissen Grad auf die Phasentrennung zwischen dem teilweise aggregierten AnE-PVab und S2 zurückgeführt werden kann. Die insgesamt guten Solarzellparameter lassen sich auf den verbesserten Ladungstransport durch eine geeignete Phasentrennung innerhalb des Volumens zurückführen. Die AnE-PVab-PL ist niedrig, aber man kann auch ein kleines PL-Signal von S2 erkennen, was auf eine Aggregation des S2 und damit ebenfalls auf eine ausreichende Phasentrennung zwischen den beiden Materialien schließen lässt. Dies wird auch durch GiWAXS nachgewiesen. Die GiWAXS-Hauptintensität des Fullerenpeaks und somit die Polymer-Fulleren-Phasentrennung ist stärker ausgeprägt als für S1. Da

der Polymerbeitrag zur Streuung nur sehr schwach ist, kann eine isotrope Polymerstreuung für kleine Streuvektoren im oberflächenempfindlichen Spektrum nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

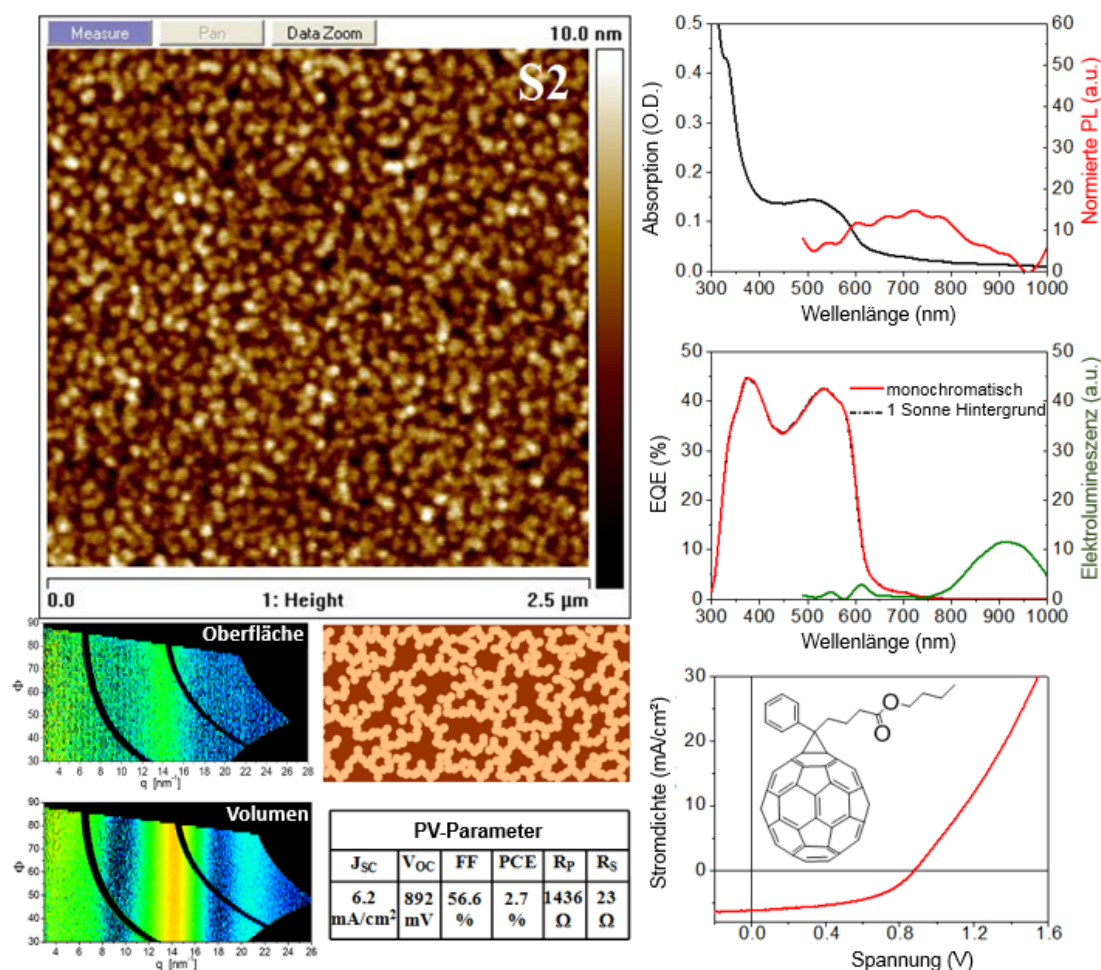


Abbildung 30: Experimentelle Ergebnisse der AnE-PVab:S2-Mischfilme und Solarzellen und die vorgeschlagene Volumenmorphologie, abgeleitet durch die Kombination der Messdaten.

Das EQE-Signal unter Hintergrundbeleuchtung ist identisch mit dem unter lediglich monochromatischer Anregung. Somit scheint diese Volumenmorphologie die bimolekulare Rekombination nicht zu verstärken, was auf eine moderate Phasentrennung und die Existenz von mindestens einer reinen Transportphase schließen lässt. Das EL-Spektrum zeigt den gleichen Ladungstransferübergang wie für S1, aber ein deutlich ausgeprägtes Polymersignal. Dies weist auf eine durchgängige perkolierende Polymerphase zwischen beiden Elektroden hin.

Aufgrund der insgesamt guten Solarzeleigenschaften, der Beobachtung einer geringen Fulleren-PL und einer deutlich sichtbarer Polymer-EL sowie der von der Lichtintensität unabhängigen EQE kann man auf eine grobkörnige Struktur (Morphologie-Typ II), wie

an der Filmoberfläche sichtbar (AFM), schließen, welche sich auch im Volumen der Schicht fortsetzt.

Mischungsmorphologie mit dem Fullerenderivat S3

Durch Mischen von AnE-PVab mit dem Fullerenderivat [6,6]-Thienyl-C61-Propansäurepropylester (S3) wurde eine ähnliche Art von Volumenmorphologie wie bei S2 erzeugt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.

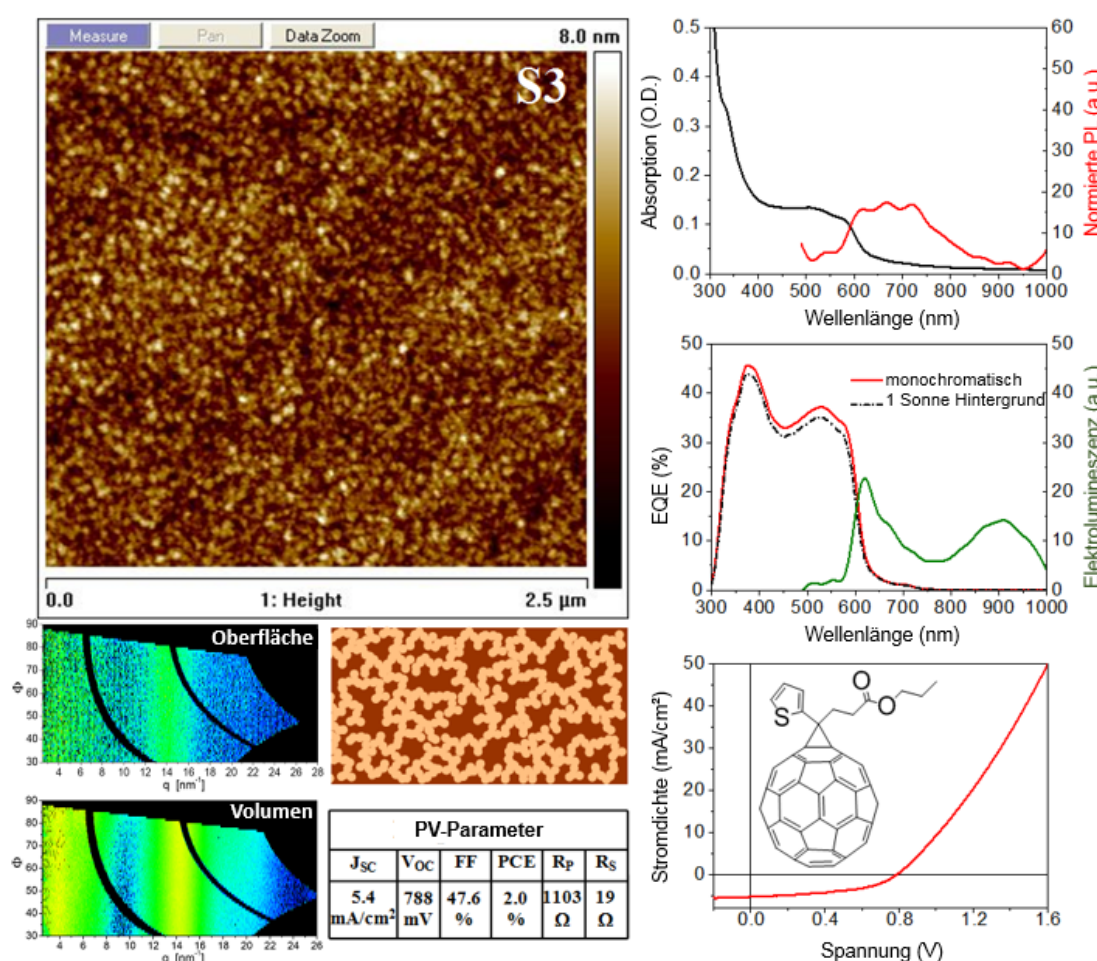


Abbildung 31: Experimentelle Ergebnisse für AnE-PVab:S3-Filme und Solarzellen und die vorgeschlagene Volumenmorphologie, abgeleitet durch Kombination aller Messdaten.

Das Fullerenderivat S3 führte zu einer körnigen Oberflächentopographie, wie mit dem AFM nachgewiesen wurde. Das Absorptionsspektrum zeigt eine kleine spezifische Schulter als Indiz für die Stapelfähigkeit und Aggregation des AnE-PVab. Die Photolumineszenz ist relativ stark ausgeprägt und zeigt zusätzlich ein kleines Fulleren-signal. Die GiWAXS-Ergebnisse des Volumens deuten auf eine erhöhte Phasentrennung hin.

Die GiWAXS-Ergebnisse der Oberflächenmessung sowie die AFM-Topographien lassen auf eine ähnliche Oberflächenmorphologie wie für Probe 2 schließen, aber mit stärker ausgeprägter Phasentrennung. Im Gegensatz zu Probe 2, ist das isotrope Streusignal aus der Polymerphase stärker ausgeprägt und deutet auf eine grobkörnigere Phase hin. Darüber hinaus ergab sich für Probe 2 auch ein intensiveres Fullersignal, was auf entsprechend größere Aggregation der elektronenleitenden Phase hinweist. Das EQE-Signal ist relativ hoch und für die Messung mit Hintergrundbeleuchtung mit der Intensität einer Sonne ist lediglich eine leichte Reduktion zu beobachten. Die Kurzschlussstromdichte und die integrierte EQE sind in guter Übereinstimmung. Das EL-Spektrum enthält nicht nur einen ausgeprägten Übergang für die Rekombination der Ladungstransferexzitonen, sondern auch ein ausgeprägtes EL-Signal der reinen Polymerphase. Zusätzlich zu den für S2 beschriebenen Beobachtungen ist zu beachten, dass in diesem Fall das Polymer-EL-Signal noch stärker ausgeprägt ist und über das Niveau des CTE-Signals ansteigt. Daher ist auf eine stärker ausgebildete Polymerphase im Volumen zu schließen, wie auch schon aus den GiWAXS-Daten abgeleitet. Alle photovoltaischen Parameter sind etwas schlechter als die für S2-basierte Solarzellen. Dies könnte eine Folge der schwächer aggregierten Fullerenphase im Vergleich zu der stärker aggregierten polymerreichen Phase sein, was zu verringerter Elektronentransportfähigkeit und einer erhöhten Ladungsträgerrekombination führt.

Mischungsmorphologie mit dem Fullerenderivat S4

Abbildung 32 zeigt die durch Mischen von AnE-PVab mit dem Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C71-propionsäureethylester (S4) generierten experimentellen Ergebnisse. In der AFM-Aufnahme ist eine große Oberflächenwelligkeit zu beobachten, die linsenförmige Aggregate des S4 anzeigen. Deshalb kann direkt eine Volumenmorphologie des Typ-III abgeleitet werden, was auch von dem starken Fulleren-PL-Signal belegt wird. Dieses Ergebnis ist ebenfalls schlüssig von den GiWAXS-Messungen. Das große Fullerenstreusignal deutet auf eine starke Fullerenaggregation hin. Der Streubeitrag der Polymerphase ist isotrop mit nur geringen Vorzug der "edge-on"-Orientierung. Im oberflächenempfindlichen Streubild fehlt der Polymerbeitrag vollständig, während der Fullerenhauptpeak deutlich sichtbar ist. Im Vergleich zu allen anderen Beispielen, die hier gezeigt werden, scheint die Absorption deutlich erhöht zu sein, was der unebenen Oberflächenstruktur, die das Licht effizienter einzufangen scheint, zugeordnet werden muss.

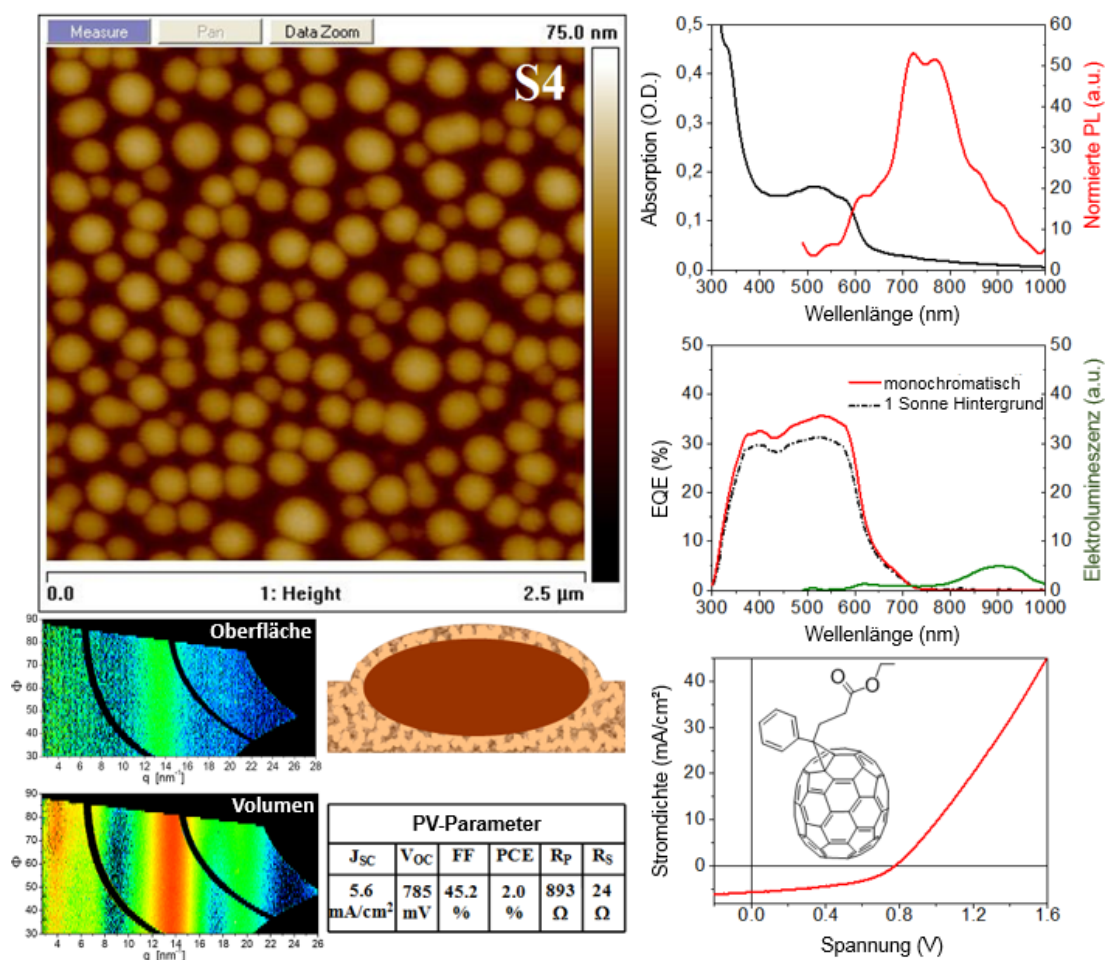


Abbildung 32: Experimentelle Ergebnisse der AnE-PVab:S4-Mischfilme und Solarzellen und die vorgeschlagene Volumenmorphologie, abgeleitet durch die Kombination der Messdaten.

In Übereinstimmung mit der erhöhten Absorption, ist ein relativ großes Photostrom zu beobachten. Das EQE-Signal mit Hintergrundbeleuchtung ist niedriger als unter dunklen Messbedingungen, was auf eine homogene stöchiometrische Durchmischung der beiden Komponenten rund um die linsenförmigen Fullerencluster hindeutet. Die Abdeckung bzw. Umhüllung der Fullerencluster durch die polymerreiche Phase stellt eine Barriere für die Elektroneninjektion bzw. -Extraktion dar und reduziert das CTE-EL-Signal sowie den Füllfaktor und die offene Klemmspannung.

Mischungsmorphologie mit dem Fullerenderivat S5

Abbildung 33 fasst die Messergebnisse an den Schichten und Solarzellen, erzeugt durch Mischen des AnE-PVab mit dem Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C61-Carbonsäureisobutylester (S5), zusammen.

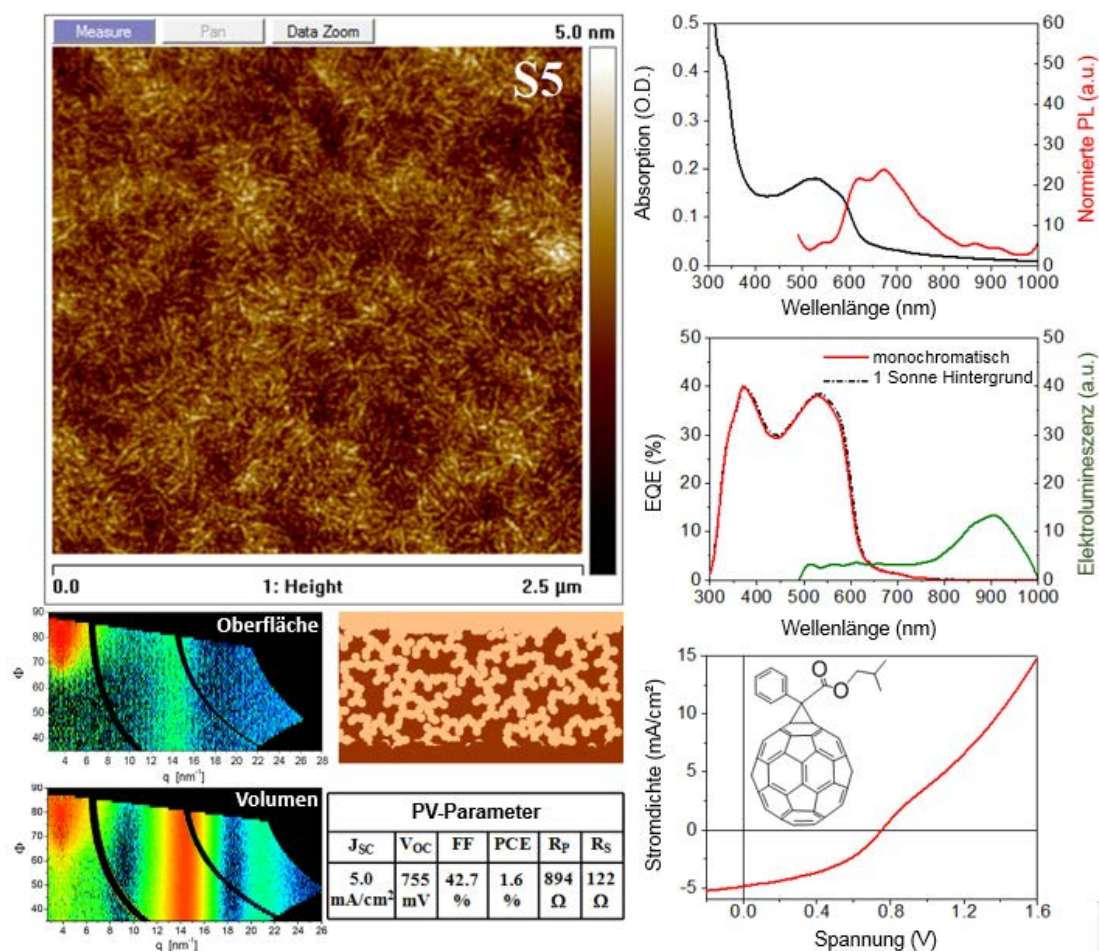


Abbildung 33: Experimentelle Ergebnisse der AnE-PVab:S5-Mischfilme und Solarzellen und die vorgeschlagene Volumenmorphologie, abgeleitet durch die Kombination aller Messdaten.

Die Filmoberfläche zeigt deutlich faserige Strukturen, die dem teilkristallinen Polymer AnE-PVab zugeordnet werden müssen. Im Gegensatz zu der allgemeinen Annahme, dass solche Polymerstrukturen den Ladungstransport verbessern und der Wirkungsgrad vergleichsweise groß ist, werden hier nur 1.6% erzielt, was im Folgenden näher erläutert werden soll. Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren bestätigen die Beobachtung einer Aggregation des Polymers im gesamten Volumen des Films. Das gleiche Ergebnis wird durch die GiWAXS-Messungen ersichtlich. Der ausgeprägte Fullerenstreubeitrag legt eine erhöhte Phasentrennung zwischen Polymer- und Fullerenphase nahe. Der sehr breite Streupeak bei niedrigen Streuvektoren um $\Phi \approx 90^\circ$ zeigt eine Organisation der Polymerdomänen in „edge-on“-Konfiguration an, begleitet von einem schwachen isotropen Streubeitrag der Domänen mit zufälliger Orientierung bezüglich des Substrats. Der Peak erscheint auch im Streuspektrum bei 0.10° und spiegelt die „edge-on“-Orientierung der Polymerdomänen auch an der freien Oberfläche des Films

wider. In Übereinstimmung mit der Interpretation, dass die isotropen Streubeiträge der zufällig angeordneten Polymerdomänen wahrscheinlicher im Inneren der aktiven Schicht zu finden sind, fehlen diese Beiträge, wie auch der des Fulleren im oberflächensensitiven Spektrum. Der starke Fullerenstreubeitrag aus dem Volumen der Schicht zeigt eine deutliche Phasentrennung zwischen Polymer und Fulleren an, wobei eine Fullerenanreicherungsschicht auf dem Substrat nicht ausgeschlossen werden kann.

Interessanterweise ist kein EL-Signal des reinen Polymers zu beobachten, was auf eine unzureichende Perkolation der Polymerphase zwischen den beiden Elektroden hindeutet. Andererseits wird ein ausreichender Photostrom generiert, der in guter Übereinstimmung mit der EQE steht. Darüber hinaus wird die EQE mit Hintergrundbeleuchtung nicht reduziert, es ist eher ein leichter Anstieg der EQE zu verzeichnen. Eine für homogene stöchiometrische Durchmischungen typische bimolekulare Rekombination ist nicht ersichtlich, aber die höhere Ladungsträgerdichte scheint durch eine verbesserte Ladungsextraktion begünstigt zu sein. Dieses Verhalten deutet auf eine Durchtrittsbarriere, die sich aus der J-V-Kennlinie ableiten lässt (s-shape). Diese kann aber durch die ausreichend hohe Ladungsträgerkonzentration überwunden werden. Im Gegensatz zu der guten Kurzschlussstromdichte, fallen die Spannung und der Füllfaktor eher gering aus. Da die Verluste nicht dem Filmvolumen zugeordnet werden können, scheint die Solarzellfunktion durch ungünstige Anreicherungsschichten an den Elektroden vermindert.

Da das Polymer an der Filmoberseite deutlich zu erkennen ist, muss von einer Oberflächenanreicherung des Polymers ausgegangen werden. Die fehlende Polymer-EL deutet jedoch an, dass an der gegenüberliegenden Grenzfläche nahe der Kathode eine Fullerenanreicherungsschicht vorliegen muss, welche die Polymerperkolation unterbricht. Die entsprechende Schichtmorphologie ist in der Mitte von Abbildung 33 dargestellt.

Der vermutete ungünstige Gradient von Donator- und Akzeptor-Phase steht in guter Übereinstimmung mit der vom elektrischen Feld abhängigen Ladungsextraktion, was zu einem niedrigen Füllfaktor und einem reduzierten Parallelwiderstand führt.

Mischungsmorphologie mit dem Fullerenderivat S6

Abbildung 34 fasst die durch Mischen von AnE-PVab mit dem Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C61-Buttersäurepropylester (S6) erzielten experimentellen Ergebnisse zusammen.

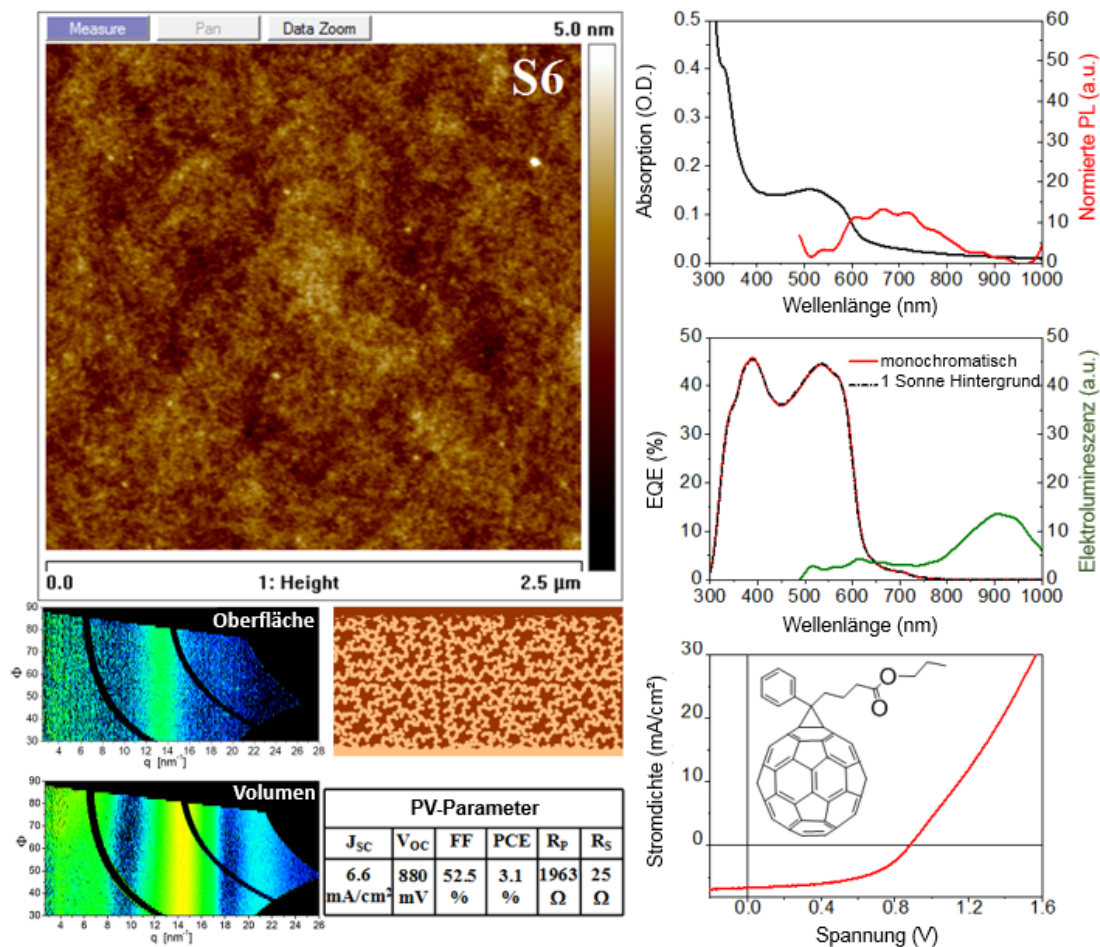


Abbildung 34: Experimentelle Ergebnisse der AnE-PVab:S6-Mischfilme und Solarzellen sowie die vorgeschlagene Volumenmorphologie, abgeleitet durch die Kombination aller Messdaten.

Die AFM-Aufnahme des Films zeigt eine eher glatte Oberfläche mit einer fein skalierten Nanomorphologie, die entweder eine innige Durchmischung von Polymer und Fullerenderivat oder eine amorphe reine AnE-PVab- oder S6-Phase darstellt. Die amorphe Polymerphase erscheint aufgrund der allgemeinen Organisation des teilkristallinen Polymers weniger wahrscheinlich. In der Tat zeigt die optische Charakterisierung keine größere Ordnung in der Polymerphase, sie erscheint eher nur durchschnittlich. Im EL-Spektrum ist lediglich ein gut entwickelter CT-Übergang zu beobachten, was anzeigt, dass die Polymerphase nicht über die gesamte Tiefe der Schicht ausgebildet ist. Interessanterweise liefert diese Aktivschicht die höchsten in dieser Untersuchung beobachteten Werte für Wirkungsgrad, Kurzschlussstrom, offene Klemmspannung und Parallelwiderstand aller untersuchten Solarzellen. Daher ist in diesem Fall von einer optimalen Phasentrennung im Schichtvolumen auszugehen, zumal die EQE keine Abhängigkeit von

der Lichtintensität zeigt und somit keine Anzeichen erhöhter Rekombinationsverluste vorliegen.

Die besten photovoltaischen Eigenschaften und der außergewöhnlich hohe Parallelwiderstand stehen in guter Übereinstimmung mit einer verbesserten Ladungsextraktion, insbesondere, wenn man von einer dünnen Fullerenanreicherungsschicht an der Filmoberseite (in der Nähe der Anode) sowie einer Polymeranreicherungsschicht an der Unterseite des Films (in der Nähe der Kathode) ausgeht.

Die GiWAXS-Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den genannten Beobachtungen. Das oberflächenempfindliche Spektrum zeigt eindeutig eine Fullerenanreicherung an der freien Oberfläche, da das Polymersignal im Vergleich nur sehr schwach ausgeprägt ist. Die Intensität des Fullerenstreupeaks und somit die Polymer-Fulleren-Phasentrennung erscheint optimal und ist vergleichbar mit Probe 2. Allerdings ist der Streubeitrag der Polymerdomänen etwas schwächer als für die Probe 2, was auf etwas kleinere Phasendomänen schließen lässt, und ist vergleichbar mit Probe 1. Insgesamt scheint die Mischungsmorphologie der Mittelschicht zwischen der von Probe 1 und 2 zu liegen.

3.1.4 Teilzusammenfassung

Mit der vorgestellten Methodik wurde ein Ansatz zur Aufklärung der inneren Volumenstruktur bzw. Morphologie der Polymer-Fulleren-Heteroübergangssolarzellen unter Verwendung mehrerer spektroskopischer Methoden in Kombination mit AFM und elektrischer Charakterisierung dargestellt. Der Einsatz verschiedener Fullenderivate führte, in Kombination mit dem PPE-PPV-Copolymer AnE-PVab, zu einer deutlich unterschiedlichen Volumenmorphologie (siehe Abbildung 35), gesteuert durch die spezifische Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Fullenderivat als auch der variierenden Löslichkeit der Fullenderivate. Interessanterweise, und im Gegensatz zu der weitverbreiteten Annahme, ist das Auftreten von faserigen teilkristallinen Polymerphasen keine Garantie für hohe Wirkungsgrade. Im vorliegenden Fall wurde die faserige Morphologie in ihrer Leistung durch eine stark phasengetrennte Morphologie mit großen Fullerenaggregaten - wie mittels AFM-Topographie und PL-Spektroskopie nachgewiesen - übertroffen. Insbesondere konnten die vertikale Phasensegregation und der globale Grad der Phasenseparation in der Aktivschicht aufgeklärt werden. Die Kombination der topographischen Informationen mit GiWAXS, optoelektronischen und

spektroskopischen Daten erweist sich somit als eine Methodik zu einer verfeinerten Analyse der Volumenheteroübergangsmorphologie.

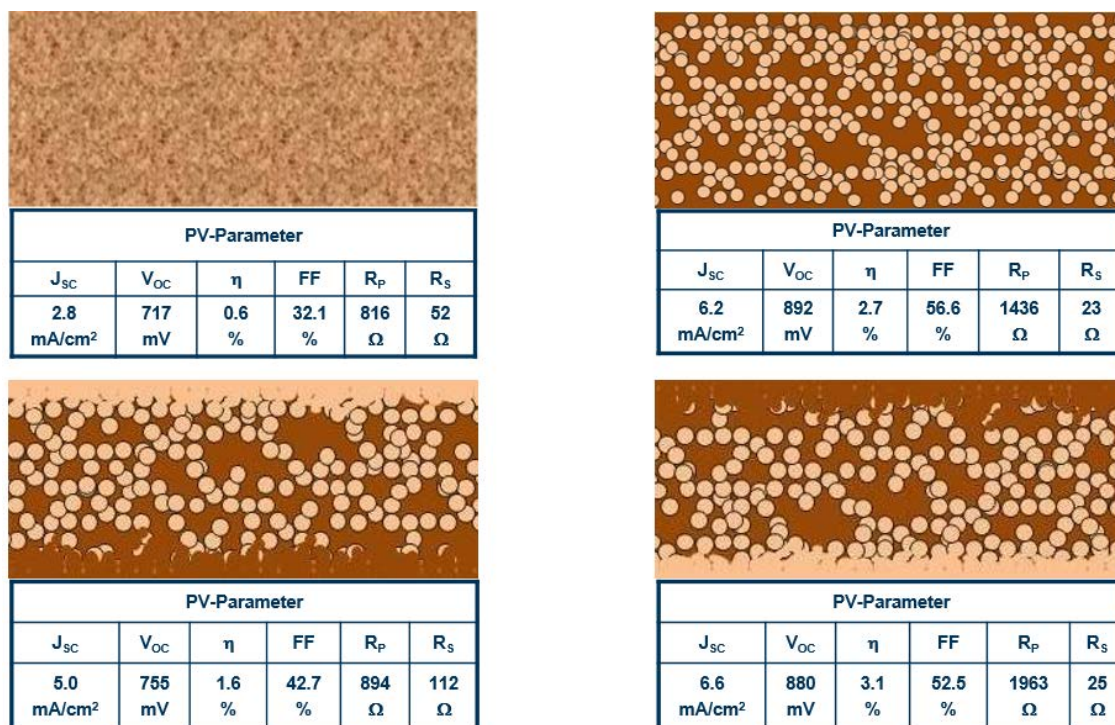


Abbildung 35: Querschnitte ausgewählter Volumenmorphologien und den dazugehörigen photovoltaischen Parametern der in dieser Studie untersuchten Polymer-Fulleren-Heterogemische.

3.2 Einfluss der Esterkettenlänge am Fullerenderivat

3.2.1 Motivation

Ausgehend von den in 3.1 erzielten Ergebnissen und der Erkenntnis, dass die sehr unterschiedliche Fullerenderivatisierung einen großen Einfluss auf die Schichtmorphologie hat, soll in diesem Abschnitt nur eine sehr feine und systematische Modifikation der Fullerenderivatisierung im Vordergrund stehen. Während in 3.1 unterschiedliche Basisfullerene, C₆₀ und C₇₀, mit sehr unterschiedlicher Derivatisierung zum Einsatz kamen, wird hier lediglich die Seitenkettenlänge, ausgehend von der Methylen-Gruppe des weitverbreiteten PCBM, schrittweise bis zur Oktylgruppe verlängert, wobei die restliche Struktur des PCBM erhalten bleibt. Als Basispolymer wurde ein dem in 3.1 untersuchten teilkristallines AnE-PVab im Aggregationsverhalten ähnliches Copolymer, AnE-PVstat¹⁰⁹, mit den identischen, aber statistisch verteilten, Seitenketten des AnE-PVab verwendet. Dieses Copolymer zeigte bereits in einer früheren Studie mit PCBM bessere photovoltaische Eigenschaften als das AnE-PVab und wurde deshalb für die folgende Untersuchung ausgewählt.

3.2.2 Probenpräparation

Zur Schichtabscheidung dünner photoaktiver Filme wurden das teilkristalline Polymer AnE-PVstat und das jeweilige Fullerenderivat in Chlorbenzol:Chloroform (1:1) gelöst. Die Verwendung des Lösemittelgemisches erwies sich als vorteilhaft für die Phasentrennung zwischen Polymer und Fulleren, wie aus einer früheren Studie mit einem anderen AnE-PV-Derivat bekannt.¹¹⁰ Das Massenverhältnis von AnE-PVstat:Fullerenderivat wurde für alle Fullerenderivate auf 1:1 festgelegt und für alle Materialkombination eine Schichtdickenvariation durchgeführt, d.h. die Aktivschichten für Solarzellen wurden bei unterschiedlichen Schleuderdrehzahlen hergestellt. Die Polymerkonzentration in der Lösung wurde auf 0.6 wt.-% bezüglich des Lösemittels festgelegt, d.h. 6 mg AnE-PVstat gelöst in 1 ml CB:CF. Die chemischen Strukturen der eingesetzten Materialien sind in Abbildung 36 dargestellt.

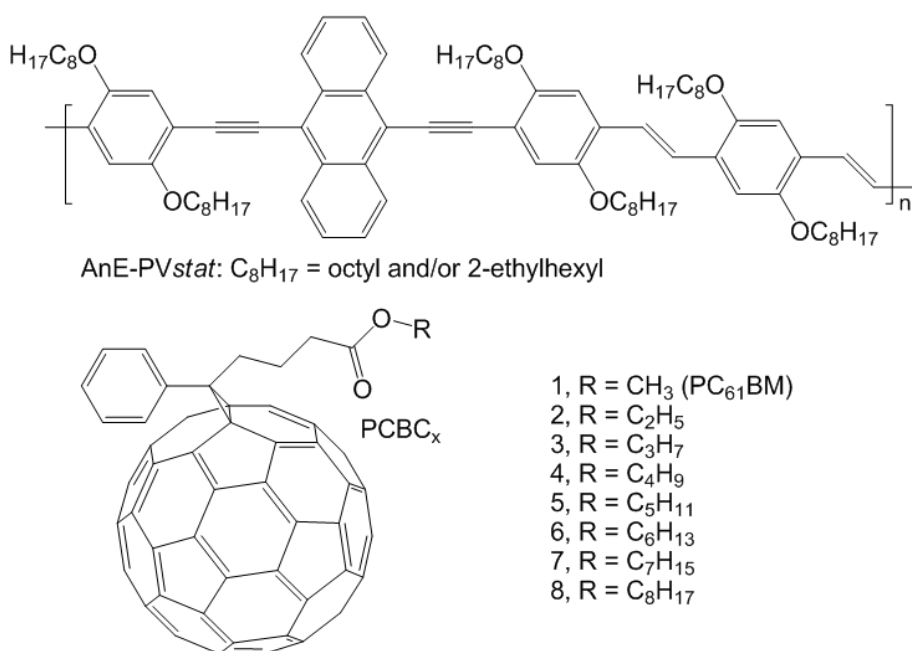


Abbildung 36: Chemische Strukturen der verwendeten Materialien. (Quelle: 111)

Der Schichtaufbau und die Präparation der Solarzellen und der dünnen Schichten für AFM und optische Untersuchungen sind identisch wie in 3.1.1 bereits beschrieben.

3.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Länge der linearen Alkylketten zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Solarzellparameter und belegt die Bedeutung der Anpassung der Kompatibilität zwischen Polymer und Fulleren im Volumenheterogemisch. Letztendlich ist nicht nur die Seitenkettenanpassung des Donatorpolymers^{105,108} sondern auch die des Akzeptorfullerens notwendig, um das volle Potential zur Optimierung von Polymer-Fulleren-Heteroübergangssolarzellen auszuschöpfen. Eine bemerkenswerte Abhängigkeit aller photovoltaischen Parameter von der Alkylkettenlänge der Fullerenderivate wurde in dieser Untersuchung gefunden. Abbildung 37 zeigt die J-V-Kennlinien und die dazugehörigen EQE-Spektren der hergestellten Solarzellen. Während das Standardfullerenderivat PCBM (PCBC_1) bereits gute Solarzeleigenschaften zeigte, wurde die beste Leistung mit PCBC_2 ([6,6]-Phenyl-C₆₁-Buttersäure Ethyl-Ester), das gerade mal einen um eine Methylengruppe längeren Esterrest als PCBM besitzt, erzielt.

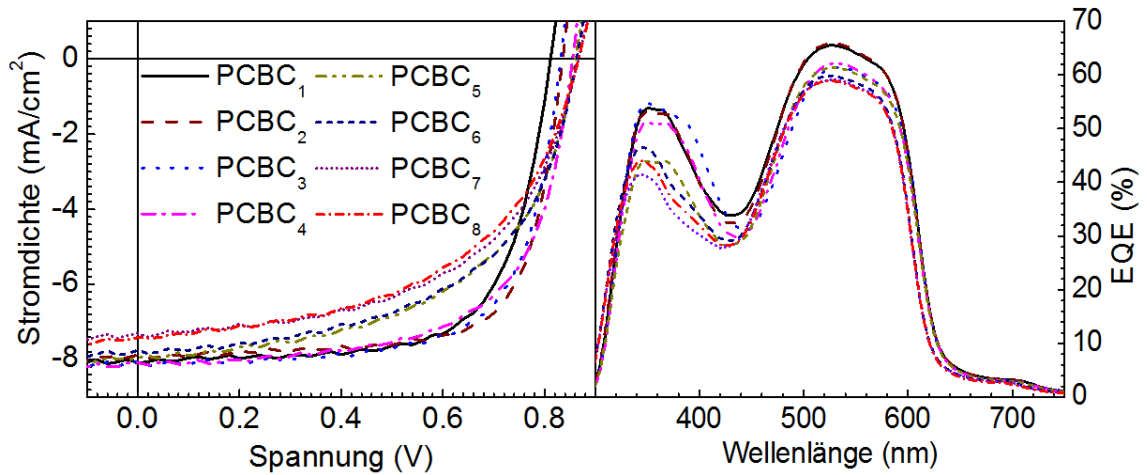


Abbildung 37: J-V-Kennlinien (links) und EQE-Spektren (rechts) der Solarzellen mit höchsten Wirkungsgrad unter Beleuchtung.

Die schlechtesten photovoltaischen Parameter in dieser Studie zeigten Solarzellen mit PC₇₁BM (nicht dargestellt). Diese erreichten lediglich einen Wirkungsgrad von nur 2.9%, was die geringste Donator/Akzeptor-Kompatibilität der hier untersuchten Systeme widerspiegelt. Tabelle 1 sowie Abbildung 38 fassen die gemessenen photovoltaischen Kennwerte (Mittelwerte) in Abhängigkeit vom verwendeten Fullerenderivat, mit seiner entsprechenden Seitenkettenlänge, zusammen. Die maximale Effizienz in dieser Studie betrug 4.8% und der maximale Füllfaktor 72%.

Tabelle 1: Mittelwerte der photovoltaischen Parameter der untersuchten Solarzellen mit optimierter Schichtdicke.

Fulleren- derivat	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_p (k Ω)
PCBC ₁	7.7	816	69.2	4.3	7.1	3.3
PCBC ₂	8.0	826	69.2	4.6	5.7	2.9
PCBC ₃	8.2	826	62.2	4.2	5.8	3.0
PCBC ₄	8.2	849	62.8	4.4	6.8	1.9
PCBC ₅	7.9	854	55.0	3.7	8.9	1.7
PCBC ₆	7.8	858	55.6	3.6	10.9	1.4
PCBC ₇	7.4	867	53.4	3.4	12.7	1.3
PCBC ₈	7.3	861	51.8	3.2	13.3	1.5

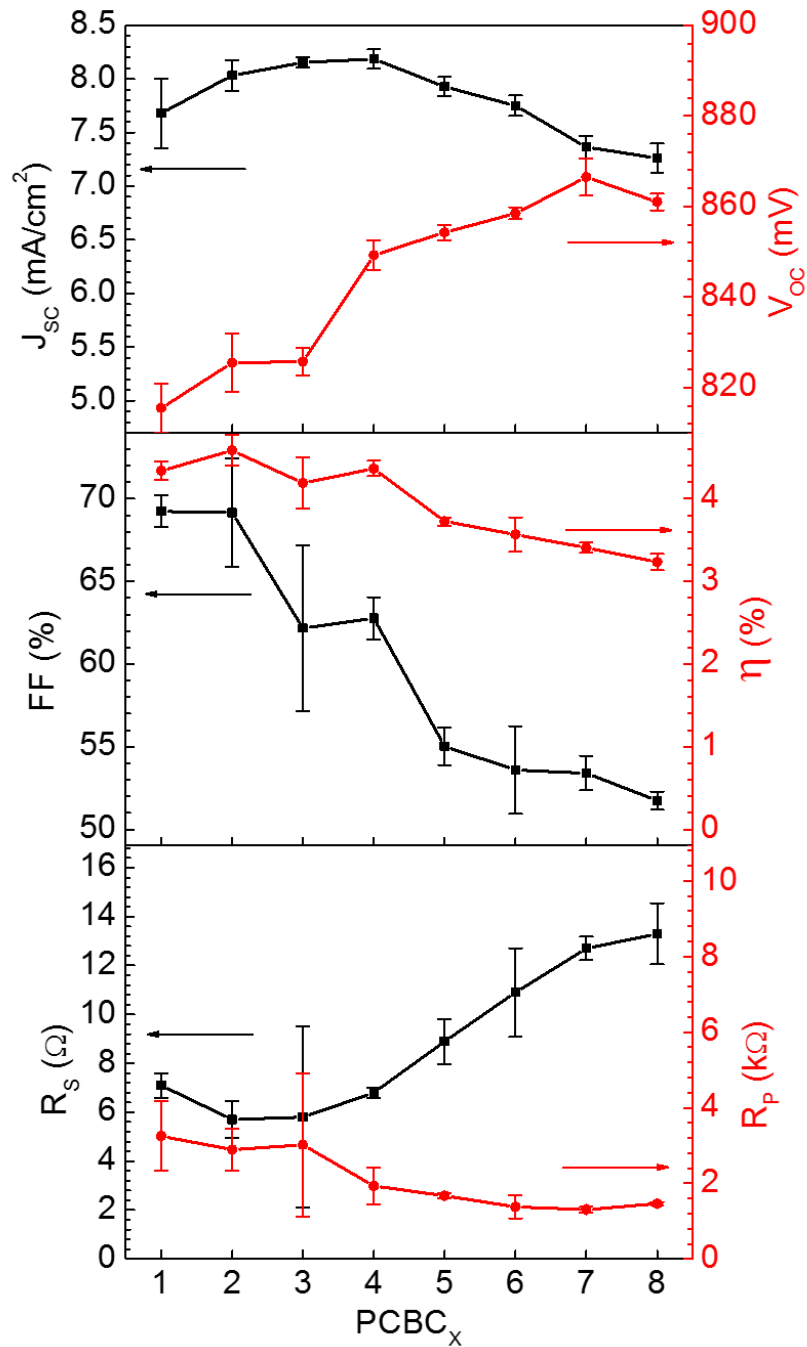


Abbildung 38: Graphische Darstellung der Mittelwerte und Standardabweichungen für die photovoltaischen Parameter der untersuchten Solarzellen mit optimierter Schichtdicke.

Eine weitere Erhöhung der Alkylkettenlänge (Propyl, Butyl, usw.) führte zu einer stetigen Abnahme des Wirkungsgrades (η) und des Füllfaktors (FF). Im Gegensatz dazu erhöhte sich die offene Klemmspannung (V_{oc}) stetig mit der Zahl der Kohlenstoffatome. Yang et al. fanden eine ähnliche Abhängigkeit der offenen Klemmspannung und des Kurzschlussstroms in Polymer:PCBM-Volumenheteroübergangssolarzellen von der

Länge und Verzweigung der Alkylseitenketten an der Hauptkette des Donatorpolymers.¹¹² Die Erhöhung der offenen Klemmspannung mit zunehmender Länge der Seitenkette ist möglicherweise auf den gehinderten Rückübertrag der photogenerierten Ladungen zurückzuführen. Ursächlich dafür ist die größere räumliche Separation und dadurch reduzierte Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor aufgrund der erhöhten Sperrigkeit der Seitengruppe. Thompson et al. berichteten bereits ein ähnliches Verhalten, zwar nicht bei Akzeptoren, aber bei Polymeren.¹¹³ Wie hier gezeigt, kann eben diese reduzierte Interaktion auch durch sterisch anspruchsvolle Funktionalitäten am Akzeptor induziert werden. Die längeren Seitenketten des Fullerenderivats vermindern den Elektronenrückübertrag nach erfolgreicher Exzitonentrennung und erhöhen damit die offene Klemmspannung. Der maximale Kurzschlussstrom wurde für PCBC₃ ([6,6]-Phenyl-C61-Buttersäurepropylester) und PCBC₄ ([6,6]-Phenyl-C61-Buttersäurebutylester) gefunden. Bei weiterer Erhöhung der Alkylkettenlänge verringerte sich der Kurzschlussstrom stetig. Im Allgemeinen zeigen die Werte der Kurzschlussströme und der offenen Klemmspannungen einen gegensätzlichen Verlauf mit zunehmender Alkylseitenkettenlänge des Fullerenderivats. Um die gemessenen Kurzschlussströme und die damit verbundene photovoltaische Leistung genauer zu bewerten, wurde die EQE bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 rechts dargestellt. Die EQE-Spektren korrelieren gut mit den Kurzschlussströmen. Der Verlauf des Wirkungsgrades folgt dem des Füllfaktors, wohingegen sich Photospannung und Photostrom nur allmählich verändern und zunehmend ausbalancieren mit zunehmender Alkylkettenlänge. Die verbesserte Leistung für PCBC₂ kann auf verminderte Rekombinationsverluste zurückgeführt werden. Wie in guter Übereinstimmung mit den Photolumineszenzspektren (siehe Abbildung 39 links) erkennbar ist, hat die PCBC₂ basierte Aktivschicht die geringste relative Ladungstransferlumineszenz (ca. 800...1000 nm), welche als Verlustkanal für photogenerierte Ladungsträger bekannt ist.¹¹⁴ Insgesamt verhalten sich Serien- und Parallelwiderstände genau entgegengesetzt mit zunehmender Fullerenseitenkettenlänge, was ebenfalls mit der stetigen Abnahme des Füllfaktors einhergeht.

Der Einfluss der Seitenkettensubstitution auf die Morphologie ist nur relativ gering, wie durch die photophysikalischen Untersuchungen (Abbildung 39) ersichtlich. Ebenso sind keine besonderen Unterschiede in den AFM-Aufnahmen (Abbildung 40) zu erkennen. Sowohl Absorptions- als auch Photolumineszenzspektren der AnE-PVstat:Fullerenderivat-Mischungen änderten sich nur wenig in Abhängigkeit der Fullerenseitenkettenlänge, weder neue optische Übergänge noch ausgeprägte Veränderun-

gen im Polymerabsorptionsmaximum (~ 540 nm) sind erkennbar. Eine geringfügige Erhöhung des 0-0 Überganges bei 585 nm ist jedoch in der Absorption zu erkennen, was auf eine leicht verbesserte teilkristalline Ordnung im Polymer zurückgeführt werden kann. Die etwaigen Änderungen der Morphologie finden somit nur auf subnanoskalierter Größenordnung statt, wie auch bereits erwähnt von der Seitenkettenstruktur der Fullerenderivate nicht anders zu erwarten war. Es ist festzustellen, dass sowohl die Löslichkeiten als auch die Kompatibilitäten mit dem untersuchten Polymer AnE-PV $_{stat}$ für alle untersuchten Fullerenderivate nahezu identisch sind.

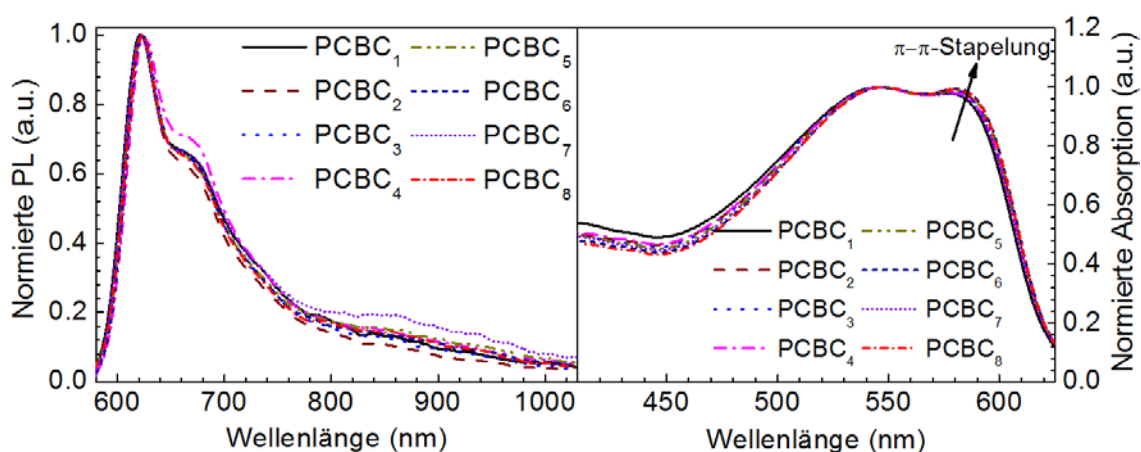


Abbildung 39: Normierte PL- und Absorptionsspektren der untersuchten Aktivschichten in Abhängigkeit von der Fullerenderivatisierung.

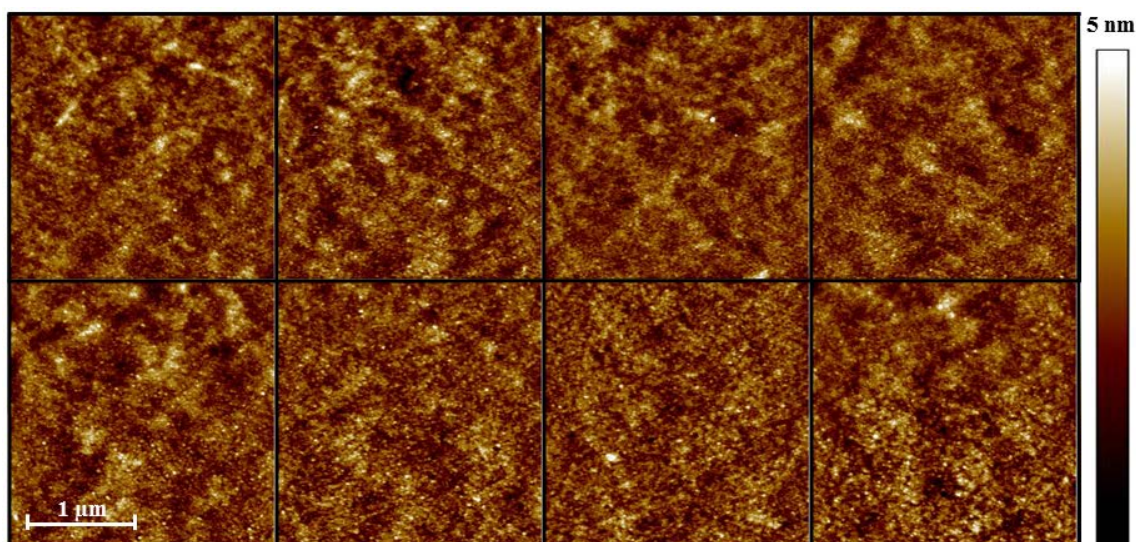


Abbildung 40: $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der untersuchten Aktivschichten in Abhängigkeit von der Fullerenderivatisierung (zeilenweise von links oben PCBC₁ nach rechts unten PCBC₈). Die Höhenskala beträgt für alle Aufnahmen $5 \mu\text{m}$.

3.2.4 Teilzusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass eine systematische Änderung der Alkylkettenlänge des Esterrestes von C₆₀-basierten Fullerenderivaten in Kombination mit AnE-PV_{stat} ebenfalls systematische Änderungen der photovoltaischen Eigenschaften induzieren kann. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass das weit verbreitete PCBM nicht das am besten kompatible Fullerenderivat zu AnE-PV_{stat} ist. Die effizientesten Solarzellen wurden in der Kombination mit PCBC₂ erreicht, also einem Ethyl- statt Methylrest am PCBM, wodurch ein Wirkungsgrad von bis zu 4.8% und ein Füllfaktor von bis zu 72% erzielt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen ein weiteres Mal die Bedeutung der Kompatibilität zwischen dem Akzeptorfulleren und dem Donatorpolymer für die Optimierung der photovoltaischen Eigenschaften.

3.3 Steuerung der Polymeraggregation und Phasenseparation

3.3.1 Motivation

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kristallinität, oder die π - π -Stapelung im 2-dimensionalen, von konjugierten halbleitenden Polymeren einen positiven Einfluss auf die Ladungsträgermobilität und damit die Effizienz polymerer Solarzellen hat.^{41,115} Es wurden verschiedene Ansätze verfolgt um die Nanomorphologie des Volumenheteroübergangs in diese Richtung zu steuern. Zum Beispiel wurde die Mikrophasentrennung zwischen Donator und Akzeptor durch Verwendung von Blockcopolymeren, bestehend aus alternierenden gut ausgerichteten sperrigen Donator- und Akzeptorblöcken, erzwungen um die Anforderungen an eine geeigneten Phasentrennung zu gewährleisten.^{116,117} Im Falle von binären Donator/Akzeptor-Systemen, wie das bekannte teilkristalline P3HT, haben Nachbehandlungen wie thermisches Ausheilen^{118,119} oder langsames Trocknen¹²⁰ der Aktivschicht zu einer verbesserten Leistung der Solarzelle, induziert durch verstärkte Ordnung bzw. Kristallisation des P3HT, geführt.¹²¹ Mehrere Ansätze zur Steuerung der Aggregation des P3HT bereits in Lösung wurden daraufhin entwickelt.^{52,53,122-124} Die Ausbildung von teilkristallinen P3HT-Fasern wurde durch induzierte Aggregation mittels orthogonaler Lösemittel (Lösemittel mit unzureichender bis keiner Lösebereitschaft des Feststoffs) als Additiv in der P3HT-Lösung erreicht.^{123,125} Der Einsatz von Additiven und Lösemittelgemischen konnte auch auf Systeme basierend auf amorphen Polymeren angewandt werden, so dass eine erhöhte Phasentrennung zwischen PCBM und der Polymer:PCBM-Mischphase induziert wurde.¹²⁶⁻¹²⁹ Diese Systeme leiden aufgrund der amorphen Natur des Polymers jedoch an der geringeren Lochleitung im Vergleich zu kristallinen Polymeren.^{35,41}

Ausgehend von dieser Erkenntnis sollen in dieser Untersuchung gezielt die Eigenschaften des teilkristallinen AnE-PVstat in Verbindung mit dem weitverbreiteten PCBM ausgenutzt werden. Aus früheren Untersuchungen ist bereits bekannt, dass die Aggregation teilkristalliner AnE-PVs unter Anwesenheit des PCBM zunimmt.^{107,109,130} Ebenso ist bekannt, dass die Lösungskonzentration wesentlichen Einfluss auf das Ordnungsverhalten kristalliner Polymere hat.^{122,131} Um die Phasentrennung und Polymeraggregation graduell zu ändern, wurde sowohl das Polymer:PCBM-Mischungsverhältnis als auch die Lösungskonzentration systematisch variiert.

Das analytische Modell, dass in dieser Studie zur Quantifizierung der Polymerordnung verwendet wurde, basiert auf den Annahmen für H- und J-Aggregation von Polymeren nach Spano et al.. Dabei liefert die Absorptionsspektroskopie Informationen über die Zwischenkettenordnung und die Photolumineszenzspektroskopie über die Innerkettenordnung, siehe Abbildung 41.¹³²⁻¹³⁴ Die optische Absorption und Emission von J-Aggregaten nach dem HJ-Aggregatmodell beschreibt explizit den Zusammenhang mit der Polymerordnung: das Verhältnis A_{0-0}/A_{0-1} des 0-0 zu 0-1 Übergangs des Absorptionsspektrums sowie das Verhältnis E_{0-0}/E_{0-1} der Photolumineszenzemission steigt mit zunehmender Ordnung bei Raumtemperatur.¹³³ Abgesehen davon ist bekannt, dass die Nahfeldordnung durch die π - π -Stapelung der Polymerhauptketten ursächlich für die Entstehung des 0-0 Übergangs in den Polymerabsorptionsspektren ist.^{77,78} Des Weiteren gibt das Absorptionsspektrum Aufschluss über den Grad der Konjugation.^{135,136} Die J-Aggregation hat weitreichende Konsequenzen für die elektrischen Eigenschaften. Die Innerkettenkopplung ist wesentlich stärker ausgeprägt als die Zwischenkettenkopplung und führt zu einer großen freien Ladungsträgerbeweglichkeit¹³⁷, aber zu einer vergleichbar niedrigen Exzitonenmobilität entlang der Polymerhauptkette.¹³⁸

Für eine allgemeine Definition der Polymerordnung wurde im vorliegenden Versuch die Zwischenkettenkopplung (π - π -Stapelung der Polymerrückgrate) mit der Innerkettenkopplung (verwindungssteife Planarisierung der Polymergerüste) kombiniert. Das Produkt des A_{0-0}/A_{0-1} Polymerabsorptionspeakverhältnisses und des E_{0-0}/E_{0-1} Polymeremissionspeakverhältnisses ist hierzu als Parameter der kombinierten strukturellen Ordnung P_{CSO} für J-Aggregate festgelegt und beruht auf der Annahme, dass die Zwischen- und Innerkettenordnung stark miteinander korrelieren. Neben der Innerkettenordnung der Polymerhauptketten ermöglicht die Photolumineszenzspektroskopie eine semiquantitative Analyse der Phasentrennung zwischen Polymer und PCBM.⁹⁶ Üblicherweise korreliert der Grad der Polymeraggregation mit dem Grad der Phasentrennung zwischen Polymer und PCBM aufgrund der Tatsache, dass sich die ungestörte und reine Polymerphase durch freie Energieminimierung neu organisiert.¹³⁹ Es wurde bereits gezeigt, dass teilkristallines AnE-PV zu starker Phasenseparation von PCBM neigt.¹³⁰ Ein Vergleich zwischen der Domänengröße und der Photolumineszenzausbeute von dünnen AnE-PV:PCBM-Mischfilmen ergab eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Röntgenbeugung.⁷⁶ In stark phasengetrenten Systemen zeigt sich eine deutliche Photolumineszenz beider Materialien. Starke Durchmischung führt hingegen zur Auslöschung der Polymerphotolumineszenz und dem Auftreten der Ladungstransferphotolumines-

zenz (CT-PL).^{114,130} Damit liefert die Photolumineszenz potenziell Informationen über das Ausmaß der Phasentrennung in Volumenheterogemischen.

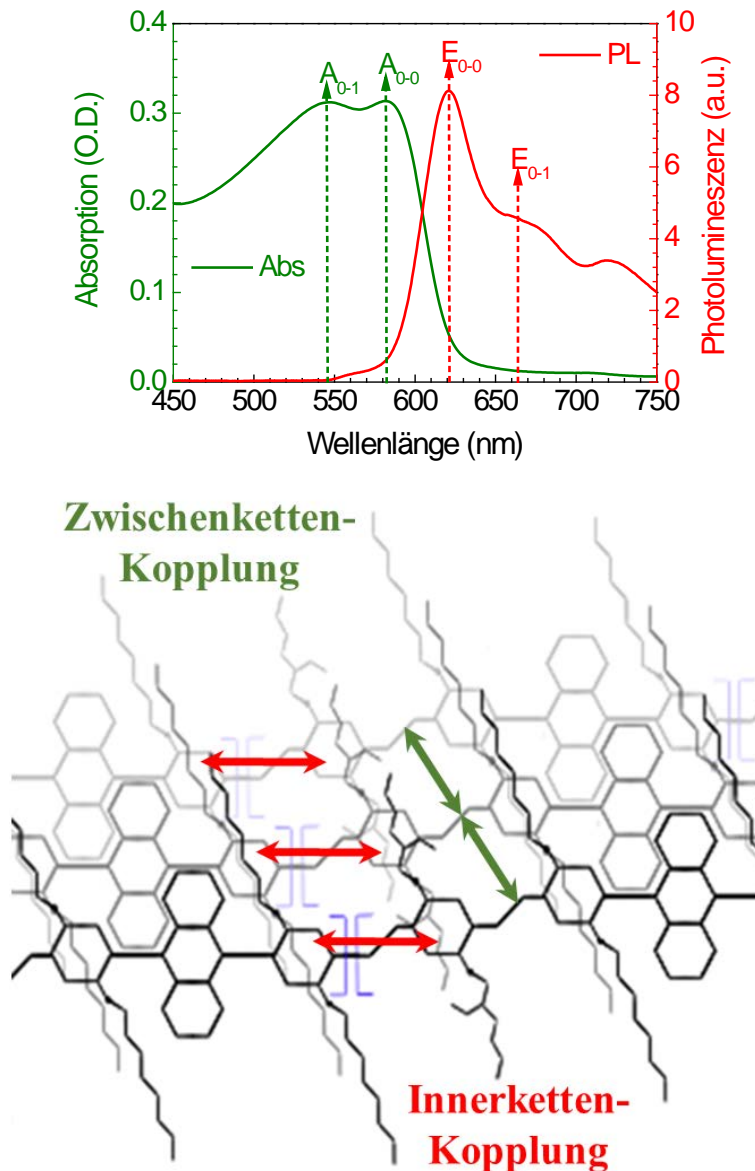


Abbildung 41: Zusammenhang der Absorptions- und Emissionsbanden mit der Zwischenketten- und Innerkettenkopplung der Polymerrückgrate.

3.3.2 Probenpräparation

Zunächst wurden reine AnE-PV_{stat}- und PCBM-Stammlösungen, basierend auf einem 1:1 Gemisch von Chloroform und Chlorbenzol, hergestellt. Das Lösemittelgemisch erwies sich aus einer früheren Studie als sehr sinnvoll zur induzierten Phasentrennung zwischen AnE-PV und PCBM.¹¹⁰ Die Konzentration der Polymerlösung betrug 1.2 wt.-%. Die Konzentration der PCBM-Lösung betrug 2.4 wt.-%. Beide Lösungen wurden für

die folgende Konzentrationsvariation mit reinem Lösemittelgemisch entsprechend verdünnt. Die Mischung der Polymer- und PCBM-Lösungen erfolgte erst kurz vor dem Beschichtungsprozess. Insgesamt wurden drei verschiedene Konzentrationen (0.4, 0.5 und 0.6 wt.-% bezogen auf den Polymeranteil) und vier verschiedene AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnisse (50, 57, 60 und 67% PCBM-Anteil in der Mischung) realisiert, so dass insgesamt zwölf verschiedene Kombinationen untersucht wurden. Für jede Lösung wurde eine Schichtdickenvariation durchgeführt. Die Präparation der Solarzellen erfolgte wie in Absatz 3.1.2 beschrieben. Die Schichten für optische Untersuchungen und AFM-Messungen wurden alle bei einer Drehzahl von 700 U/min hergestellt, was auch im Bereich der optimalen Schichtdicke der Solarzellen lag.

3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Um den Einfluss der Lösungskonzentration und des AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnisses auf die π - π -Stapelung des AnE-PVstat zu untersuchen, wurden die Absorptionsspektren von dünnen Filmen aufgenommen. Abbildung 42 zeigt die Dünnschichtabsorptionsspektren für unterschiedliche Mengen an PCBM bei verschiedenen Lösungskonzentrationen. Die Spektren wurden auf den 0-1 Übergang normiert um die relative Veränderung gegenüber dem 0-0 Übergang zu verdeutlichen. Abbildung 42 a), b) und c) zeigen die Absorption der AnE-PVstat:PCBM-Mischfilme über den gesamten Messbereich und d) zeigt die Vergrößerung des Bereiches an der Absorptionskante mit dem 0-0 und 0-1 Übergang zur Verdeutlichung der π - π -Stapelung. Das Polymer:Fulleren-Mischungsverhältnis und die Konzentration der Polymerlösung zeigen einen starken Einfluss auf das Aggregationsverhalten des AnE-PVstat, angezeigt durch die Rotverschiebung der Polymerabsorption und den typischen 0-0 Übergang an der Absorptionskante. Im Allgemeinen steigt die Peakhöhe des 0-0 Übergangs, und damit der Grad der Ordnung, mit zunehmender Menge an PCBM bei einer definierten Konzentration der Lösung als auch mit abnehmender Lösungskonzentration bei einem definierten AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnis. Die verstärkte Polymeraggregation durch Zugabe von PCBM wurde bereits früher für das teilkristalline AnE-PVab gezeigt.^{105,130}

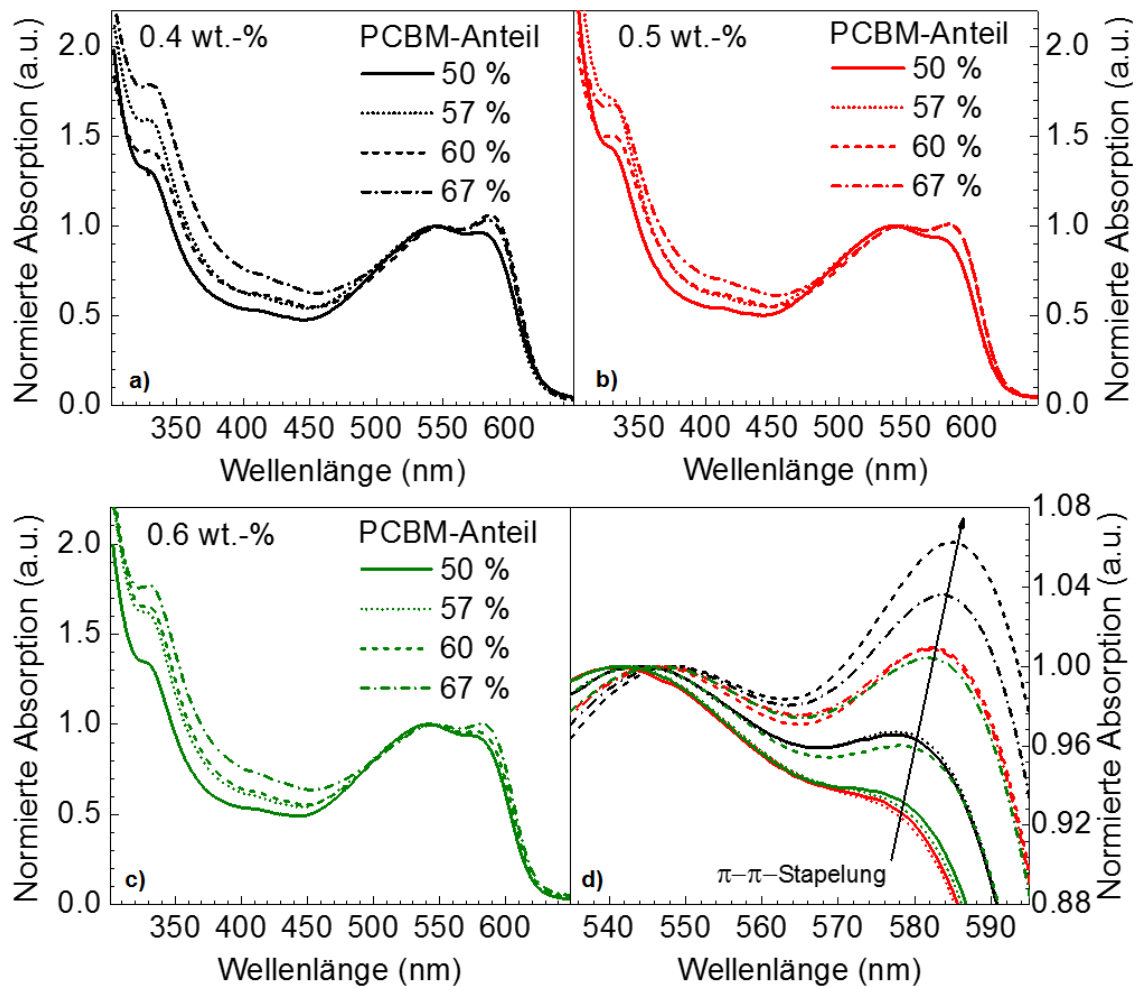


Abbildung 42: Dünnschichtabsorptionsspektren der AnE-PVstat:PCBM-Mischfilme als Funktion der AnE-PVstat-Lösungskonzentration und des PCBM-Gewichtsanteils. Die Spektren wurden auf den 0-1 Übergang bei 545 nm normiert um die Ausprägung des 0-0 Übergangs bei ungefähr 585 nm zu verdeutlichen.

Es zeigt sich zwar, dass sich die Polymeraggregation durch Zugabe von PCBM allgemein erhöht, die maximale Polymeraggregation liegt jedoch nicht bei der größten PCBM-Konzentration. Die maximale Aggregation liegt bei einem AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnis von 2:3 und einer Lösungskonzentration von 0.4 wt.-%. Das kann damit erklärt werden, dass eine weitere Erhöhung der PCBM-Konzentration zur Erhöhung des Konzentrationsgradienten führt und damit zu einer verstärkten Diffusion von PCBM in die Polymerdomänen. Im Gegensatz zu PBTTT, ist nicht bekannt, dass AnE-PVstat gemeinsame Cokristallite mit PCBM ausbildet.¹⁴⁰⁻¹⁴² Viel mehr führen die eindiffundierenden PCBM-Moleküle dazu, dass die Polymerordnung gestört wird und die relative Oszillatorstärke des 0-0 Übergangs abnimmt.

Abschließend kann man sagen, dass die PCBM-Konzentration und die Konzentration der Polymerlösung eine sich ausgleichende Wirkung auf den Grad der Polymeraggregation und vermutlich auch auf die Domänengrößen der reinen Phasen haben.

Für die semiquantitative Analyse der Absorptionsspektren wurde das Verhältnis der 0-0 und 0-1 Peakhöhen als Maß für den Grad der Polymeraggregation herangezogen.¹³²⁻¹³⁴

Um den Grad der Polymeraggregation, also die π - π -Stapelung des AnE-PVstat, zu visualisieren, wurden die normierten Peakhöhen-Verhältnisse als Funktion der Prozessierungsparameter, AnE-PVstat-Lösungskonzentration und AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnis, in Abbildung 45 a) dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass eine geringere Konzentrationen der Lösung potentiell zu einer stärkeren Polymeraggregation führt, da die maximale beobachtete Aggregation des Polymers am Rand des untersuchten Bereichs liegt. Niedrigere Konzentrationen führten jedoch zu Verarbeitungsschwierigkeiten, so dass die erforderlichen Schichtdicken für eine Solarzellenanwendung nicht mehr erreicht wurden. Deshalb wurden Lösungskonzentrationen niedriger als 0.4 wt.-% nicht weiter berücksichtigt.

Um den Einfluss der Lösungskonzentration und des AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnisses auf die Innerkettenordnung des AnE-PVstat aufzuklären, wurden Photolumineszenzspektren der dünnen Schichten aufgezeichnet. Abbildung 43 zeigt die Dünnschichtphotolumineszenzspektren des AnE-PVstat, gemischt mit unterschiedlichen Mengen an PCBM und bei verschiedenen Lösungskonzentrationen. Abbildung 43 a), b) und c) zeigen den vollständig erfassten Wellenlängenbereich der Photolumineszenzspektren der AnE-PVstat:PCBM-Mischfilme, während d) den vergrößerten Bereich der Photolumineszenzspektren, normiert auf die 0-0 Emission des Polymers, zeigt, um die typischen Photolumineszenzanteile des AnE-PVstat und des PCBM zu verdeutlichen. Die Signalstärke der Polymerphotolumineszenz (Abbildung 43) ist direkt mit dem Volumen der reinen Polymerphasen im Mischfilm, also über die Zahl der Exzitonen, die die Grenzfläche zum PCBM während ihrer Lebensdauer nicht erreichen, korreliert. Da die PL-Signalintensität stärker über den gesamten Parameterbereich variiert als der Volumenanteil der geordneten Polymerphase, abgeschätzt durch die relative Zunahme der Zwischenkettenordnung (siehe Abbildung 44 a), wird deutlich, dass sich die Domänengröße dreidimensional ändert. Für PCBM ist die Variation in der PL-Signalintensität ähnlich groß und die größten PCBM-Domänen liegen bei der größten PCBM-Konzentration vor (d.h. 1:2 AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnis).¹⁴³

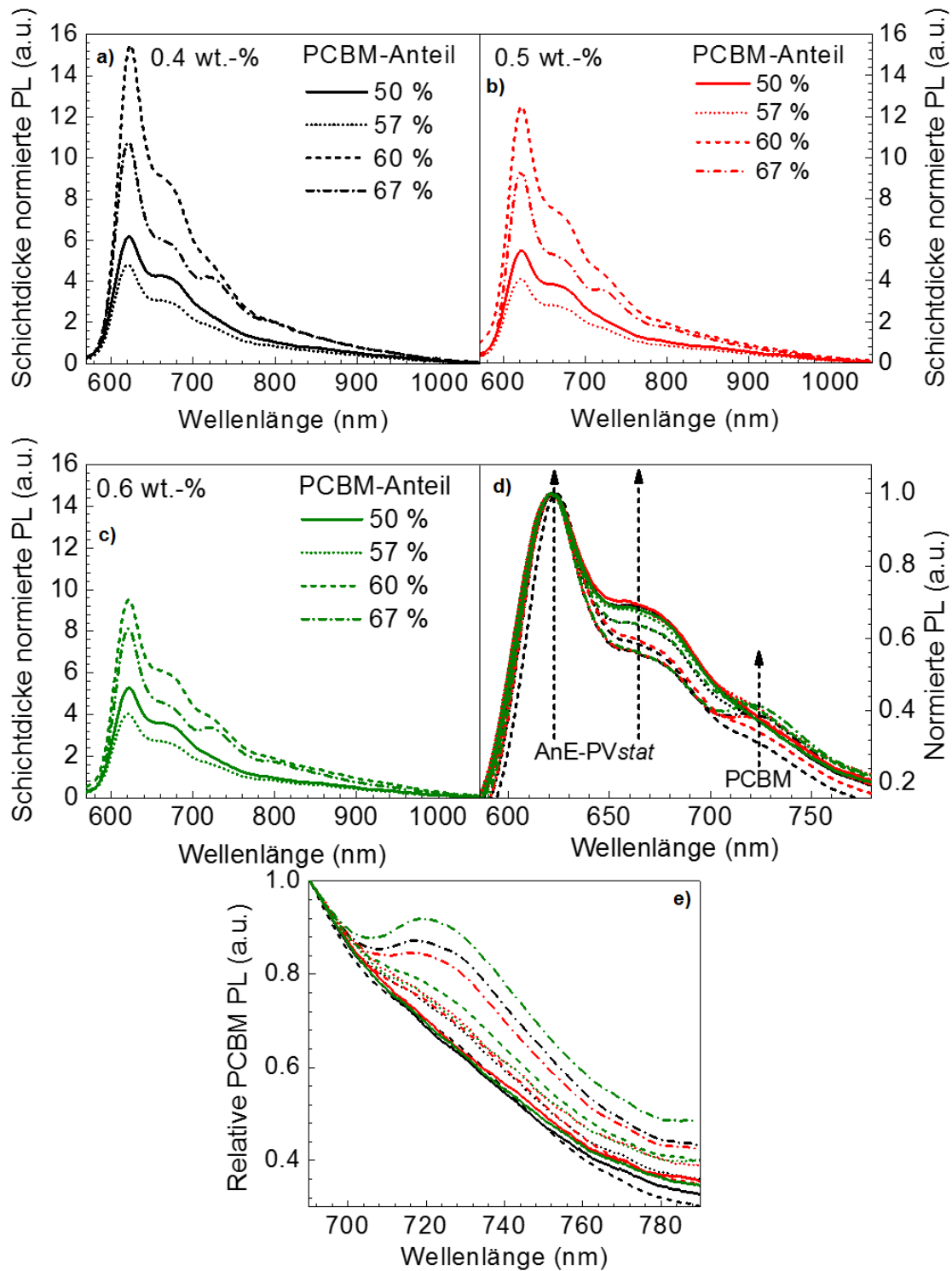


Abbildung 43: Dünnschichtphotolumineszenzspektren der AnE-PVstat:PCBM-Mischfilme, normiert auf die Filmabsorption bei der 405-nm-Laseranregungswellenlänge, als Funktion der AnE-PVstat-Lösungskonzentration und dem PCBM-Gewichtsanteil. Die vollständigen Spektren sind in a), b) und c) gezeigt. d) zeigt den vergrößerten Bereich zur Verdeutlichung der AnE-PVstat- und PCBM-Beiträge und e) zeigt die Entwicklung der relativen Peakhöhe der PCBM-PL (zur Verdeutlichung, sind die Spektren auf die PL bei 690 nm normiert).

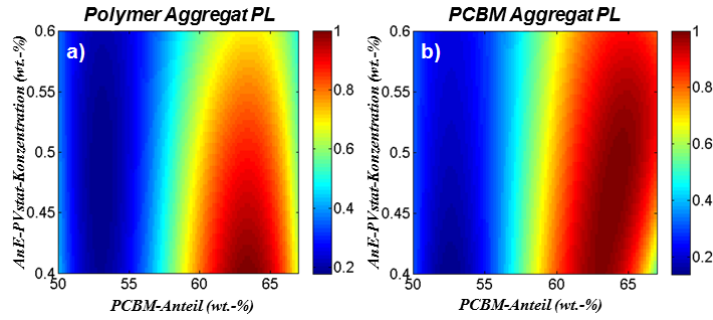


Abbildung 44: Interpolierte Konturplots der Photolumineszenzintensitäten von a) AnE-PVstat und b) PCBM als Funktion der Prozessierungsparameter.

Das maximale Polymer PL-Signal, welches gleichbedeutend mit der größten Polymerdomänengröße ist, liegt bei 0.4 wt.-% Lösungskonzentration und 2:3 AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnis. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus den Absorptionsmessungen: die maximale Polymeraggregation wurde für die gleiche Konzentration und das gleiche Mischungsverhältnis ermittelt.

Abbildung 45 fasst die normierten Parameter für die Zwischen- und Innerkettenordnung zusammen. Der stärkste Einfluss auf beide Ordnungsparameter ist durch die Konzentration des PCBM bestimmt, während die Konzentration der Polymerlösung einen stärkeren Einfluss auf die Zwischenkettenordnung im Vergleich auf die Innerkettenordnung besitzt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit folgenden Untersuchungen, wurden die beiden Ordnungsparameter in einen einzigen kombinierten strukturellen Ordnungsparameter P_{CSO} zusammengefasst (Abbildung 45 c). Aufgrund der wechselseitigen Abhängigkeit von Zwischen- und Innerkettenordnung ist das Produkt der Größen $A_{0,0}/A_{0,1}$ und $E_{0,0}/E_{0,1}$ als praktikabelste Lösung anzusehen, wie eingangs zu diesem Kapitel erwähnt.

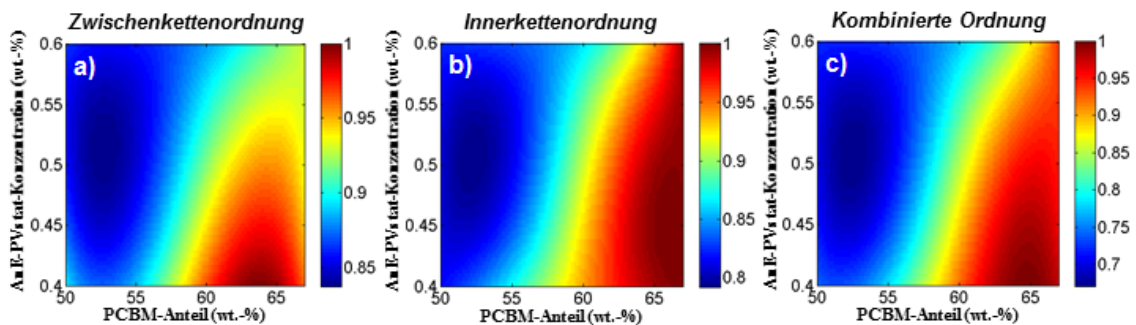


Abbildung 45: Interpolierte Konturplots des a) $A_{0,0}/A_{0,1}$ Peak-Verhältnisses der Polymerabsorption (vgl. Abbildung 42), b) $A_{0,0}/A_{0,1}$ Peak-Verhältnis der Polymeremission (vgl. Abbildung 43 d)) und c) das Produkt aus a) und b): Parameter der kombinierten strukturellen Ordnung P_{CSO} als Funktion der AnE-PVstat Lösungskonzentration und dem PCBM-Gewichtsanteil. Zur Visualisierung der Datenpunkte von Abbildung 42 d)

und Abbildung 43 d), wurden die Messwerte in eine Matrix übertragen und linear interpoliert.

Zusammenfassend ergab die optische Charakterisierung, dass AnE-PVstat J-Aggregate ausbildet, da für die Absorption und Photolumineszenz der 0-0 Peak den 0-1 Peak gleichermaßen übersteigt. Die Verknüpfung der Innerkettenordnung mit der Zwischenkettenkopplung zu einem gemeinsamen Parameter struktureller Ordnung erlaubt den allgemeinen Grad der Ordnung in den Polymeraggregaten relativ zueinander zu quantifizieren. Schließlich konnte sowohl die Polymerordnung als auch die Phasentrennung in der Mischung durch die Lösungskonzentration und der PCBM-Menge gesteuert werden.

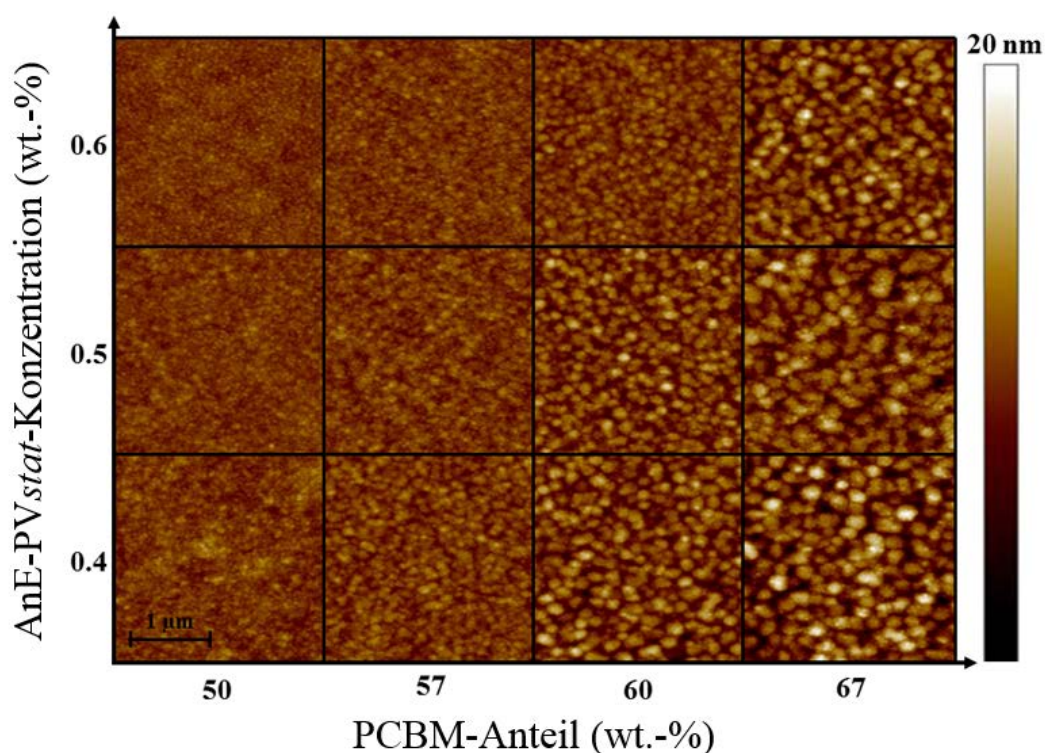


Abbildung 46: $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographiaufnahmen (20 nm Höhengkala) der AnE-PVstat:PCBM-Mischfilme als Funktion der AnE-PVstat-Lösungskonzentration und des PCBM-Gehalts.

Um einen weiteren Einblick in die Mischfilmmorphologie zu gewinnen, wurden AFM-Messungen im Tapping-Modus durchgeführt. Die gemessenen $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m}$ Topographien der Mischfilme sind in Abbildung 46 dargestellt. Bei niedrigerem PCBM-Gehalt ist eine feinskalierte Struktur zu beobachten. Mit zunehmendem PCBM-Gehalt vergrößern sich die Domänen durch die wachsenden PCBM-Einschlüsse.⁹⁶ Auf der Oberfläche der Fullerenaggregate sind deutlich die Polymeraggregate des AnE-PVstat zu erkennen. In guter Übereinstimmung mit den Photolumineszenzmessungen wachsen die PCBM-Aggregate mit zunehmender PCBM-Konzentration und abnehmen-

der Konzentration der Polymerlösung, wie auch in der Darstellung der Oberflächenrauheit in Abbildung 47 dargestellt. Somit scheint die ausgeprägte Selbstaggregation des AnE-PVstat in verdünnten Lösungen die Entwicklung größerer PCBM-Domänen zu unterstützen.

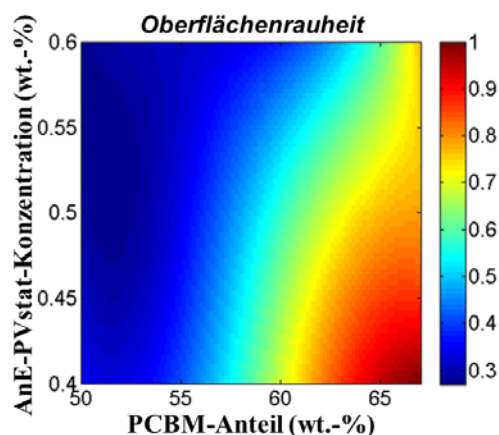


Abbildung 47: Den AFM-Aufnahmen entnommene und normierte Oberflächenrauheit als Funktion des PCBM-Gehalts und der AnE-PVstat-Lösungskonzentration. Zur Visualisierung wurde zwischen den einzelnen Messdaten interpoliert.

Um den Einfluss der Polymeraggregation und Phasentrennung zwischen AnE-PVstat und PCBM auf die elektrischen Eigenschaften des Volumenheteroübergangs zu untersuchen, wurden Solarzellen hergestellt und charakterisiert. Tabelle 2 zeigt die photovoltaischen Eigenschaften der bezüglich der Schichtdicke optimierten Solarzellen. Die J-V-Kennlinien und EQE-Spektren sind in Abbildung 48 dargestellt. Die EQE-Spektren bestätigen die aus den J-V-Messungen unter Beleuchtung gefundenen Kurzschlussströme sehr gut.

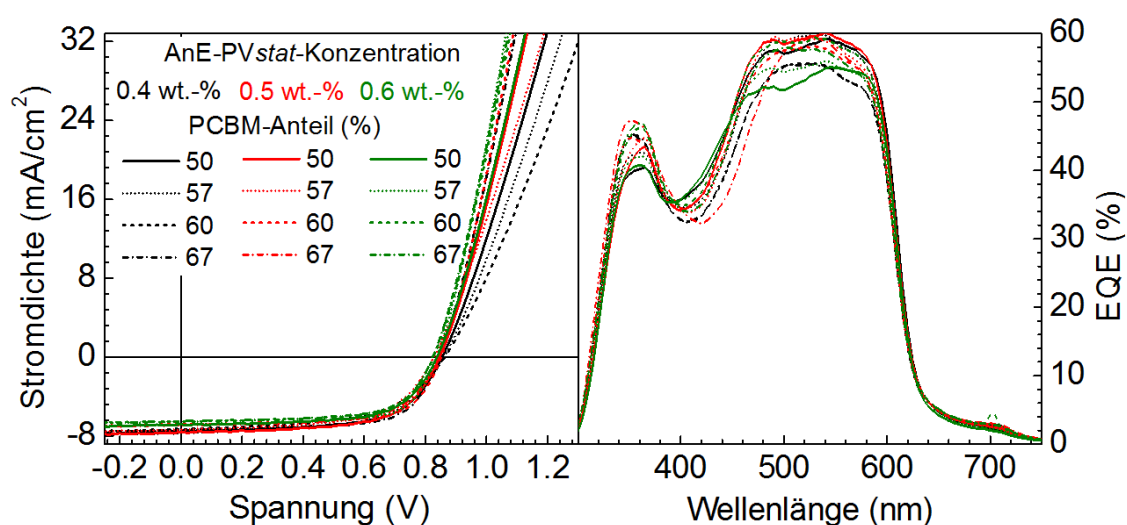


Abbildung 48: J-V-Kennlinien der Schichtdicke optimierten Solarzellen für unterschiedliche Lösungskonzentrationen und PCBM-Gewichtsanteile (links) und die dazu-

gehörigen EQE-Spektren unter Hintergrundbeleuchtung mit ca. einer Sonne Intensität (rechts).

Tabelle 2: Photovoltaische Parameter der besten Solarzellen, hergestellt aus den verschiedenen AnE-PV_{stat}:PCBM-Lösungen für die variierenden Lösungskonzentrationen und PCBM-Gewichtsanteile. Die Wirkungsgrade wurden mit den aus der EQE bestimmten Kurzschlussströmen korrigiert.

Konzentration (wt.-%)	PCBM-Anteil (%)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_p (kΩ)
0.4	50	7.57	853	63.1	4.07	13.1	2.1
	57	7.52	843	68.2	4.33	10.1	3.0
	60	7.03	848	69.8	4.16	9.5	4.8
	67	7.05	834	68.8	4.04	9.4	2.5
0.5	50	7.62	858	59.7	3.91	14.2	2.3
	57	7.48	842	62.9	3.96	11.5	2.1
	60	7.38	838	66.0	4.08	12.0	3.2
	67	7.18	821	67.0	3.95	10.4	3.7
0.6	50	7.17	861	56.9	3.52	14.9	2.1
	57	7.27	825	60.7	3.64	14.7	2.3
	60	7.61	835	64.4	4.09	11.7	5.8
	67	7.36	820	66.6	4.02	10.3	2.4

Die erste allgemeine Beobachtung ist, dass die Variation aller photovoltaischen Parameter relativ klein ist und der Wirkungsgrad um für AnE-PV_{stat} typische 4% variiert.¹¹¹ Die erste Schlussfolgerung ist daher, dass bei kleinen Störungen des vorher optimierten Donator-Akzeptor-Systems auch nur leichte Änderungen in der Volumenmischungsmorphologie auftreten. Um die Variation der PV-Parameter in Hinblick auf die Prozessierungsparameter zu visualisieren, wurden die Daten interpoliert und als Funktion der AnE-PV_{stat} Lösungskonzentration und dem AnE-PV_{stat}:PCBM-Mischungsverhältnis in Abbildung 49 dargestellt. Auf den ersten Blick ist es offensichtlich, dass viele PV-Parameter stärker von der PCBM-Konzentration bzw. dem Mischungsverhältnis als von der Konzentration der Polymerlösung abhängen. Das gilt insbesondere für die Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) und den Parallelwiderstand (R_p), für die offene Klemmspannung (V_{oc}) jedoch weniger stark. Insgesamt ist die Abhängigkeit des Füllfaktors (FF)

von den Prozessierungsparametern ähnlich ausgeprägt wie die Entwicklung der Polymerordnung, wie in Abbildung 45 oben dargestellt.

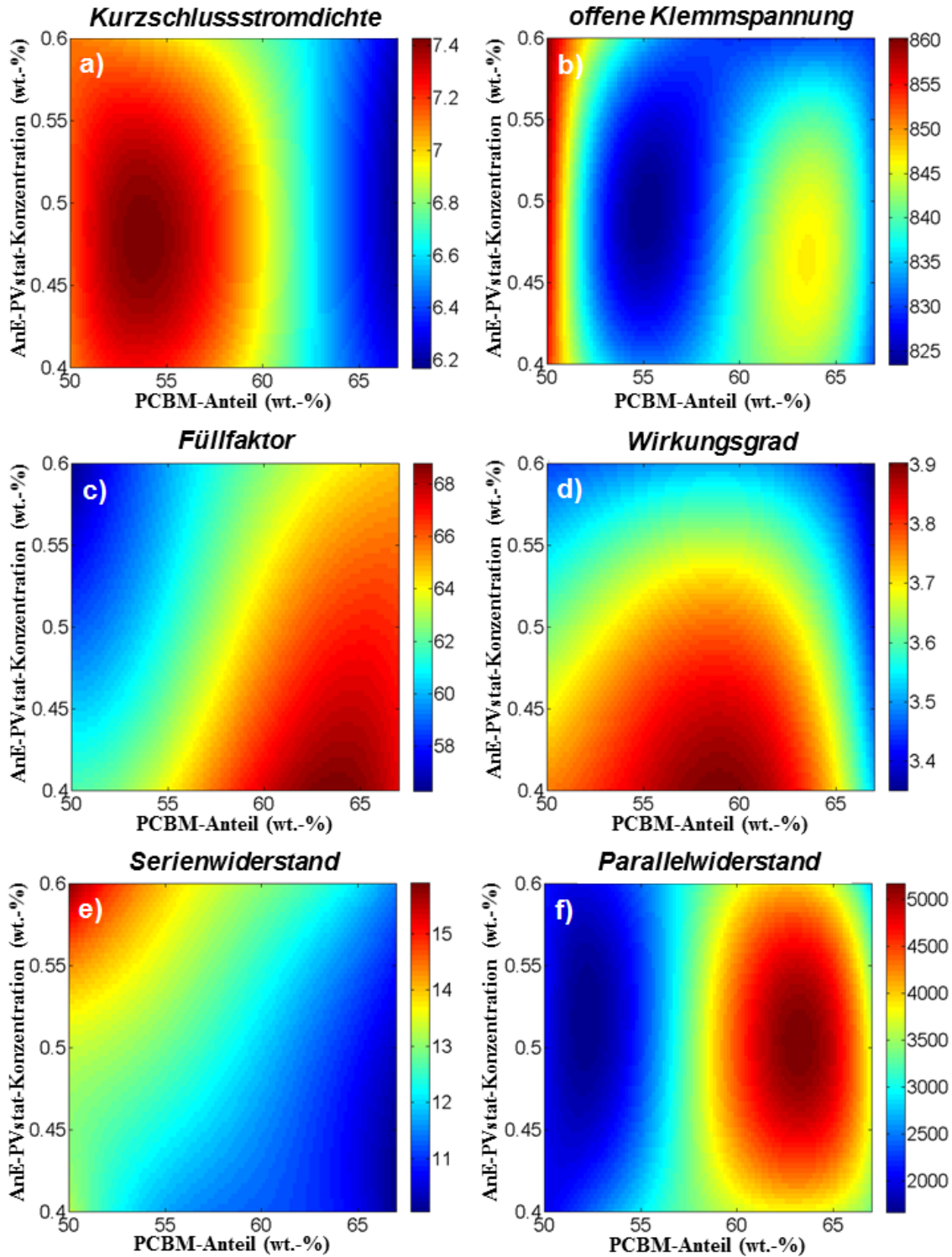


Abbildung 49: Interpolierte Konturplots der photovoltaischen Parameter als Funktion der AnE-PVstat-Lösungskonzentration und dem AnE-PVstat:PCBM-Mischungsverhältnis: a) Kurzschlussstromdichte J_{SC} (mA/cm²), b) offene Klemmspannung V_{OC} (mV), c) Füllfaktor FF (%), d) Wirkungsgrad η (%), e) Serienwiderstand R_S (Ω) und f) Parallelwiderstand R_P (Ω).

Zum besseren Vergleich der PV-Parameter mit der zugrundeliegenden Polymerordnung wurden die Daten in Bezug auf den Parameter der kombinierten strukturellen Ordnung (P_{CSO}) in Abbildung 50 aufgetragen.

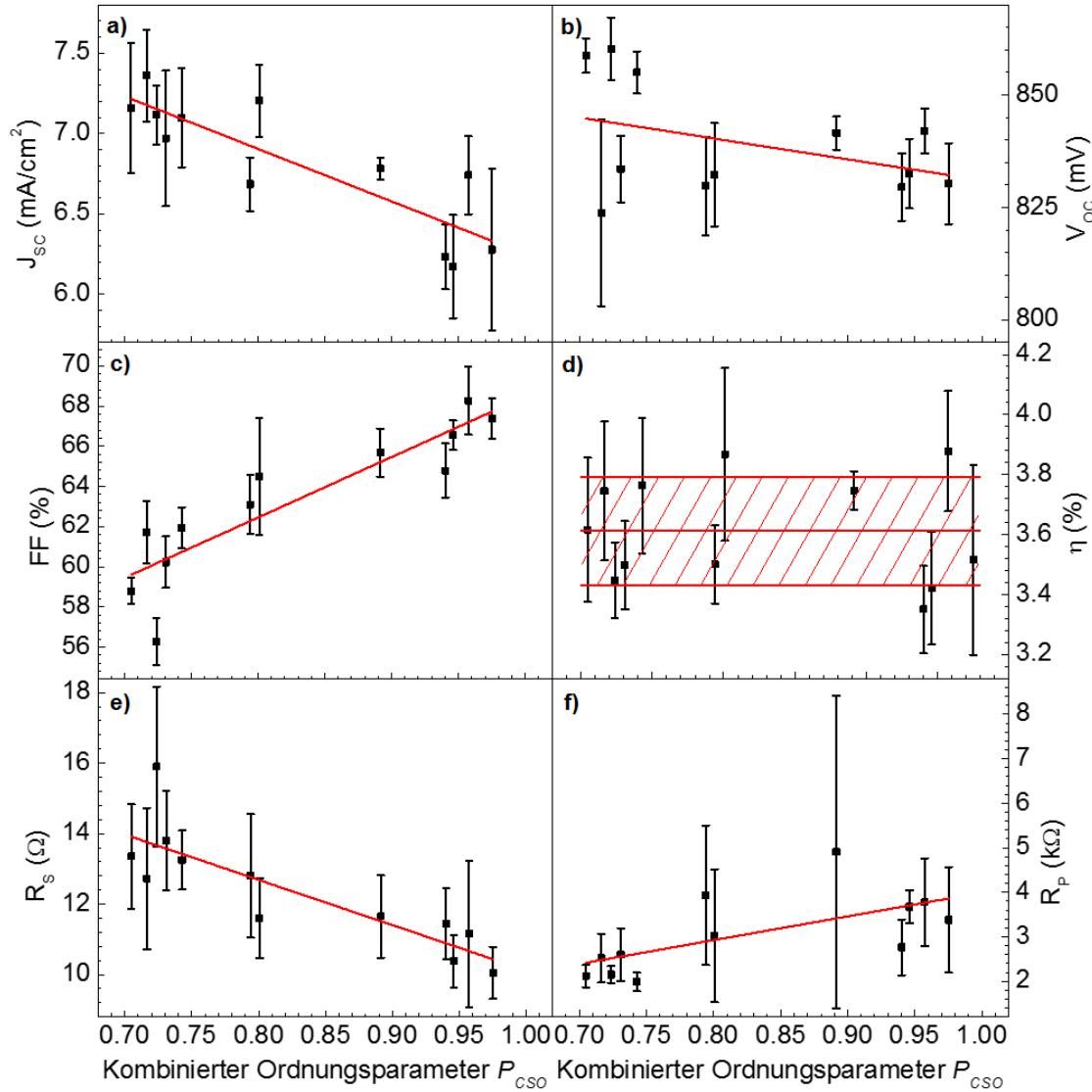


Abbildung 50: Photovoltaische Parameter als Funktion der kombinierten Polymerordnung P_{CSO} . Dargestellt sind die Mittelwerte mit Standardabweichung (schwarz) sowie die Ausgleichsgerade (rot) für J_{SC} , V_{OC} , FF , R_S und R_P . Für η ist neben den Mittelwerten mit Standardabweichung für die einzelnen Messpunkte (schwarz) der Gesamtmittelwert und Konfidenzbereich angegeben (rot).

Die Grafik zeigt die Mittelwerte mit den dazugehörigen Standardabweichungen der untersuchten Solarzellen (schwarze Quadrate mit Fehlerbalken) und die dazugehörigen linearen Fits (rote Linien) in Bezug auf den P_{CSO} für die Parameter J_{SC} , V_{OC} , FF , R_S und R_P . Da sich der Wirkungsgrad η im Mittel kaum mit der kombinierten Ordnung ändert,

ist statt der Ausgleichsgeraden der Gesamtmittelwert und Konfidenzbereich angegeben. Tatsächlich korreliert der Füllfaktor am stärksten und positiv mit der Ordnung der Polymerphase. Vitarisi et al. haben den gleichen Zusammenhang bereits für auf kleine Moleküle basierende organische Solarzellen nachgewiesen: der Füllfaktor erhöht sich mit dem Grad der Phasentrennung und der damit verbundenen strukturellen Ordnung in den reinen Materialphasen, was auf reduzierte Rekombinationsverluste hinweist.¹⁴⁴ Ähnlich verhält sich der Serienwiderstand (R_S). Er zeigt eine starke Antikorrelation mit der Ordnung des Polymers. Beide Parameter zeigen somit, dass eine stärker ausgeprägte Polymerordnung zu einer verbesserten Ladungsextraktion führt. Andererseits weist die Kurzschlussstromdichte (J_{SC}) ebenfalls eine Antikorrelation mit der polymeren Ordnung auf. Das ist in Übereinstimmung mit einer Vergrößerung der Polymerphase und somit Verringerung der Grenzfläche zwischen Polymer und Fullerenderivat. Die Abnahme des Photostroms ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Zunahme der Polymerphotolumineszenz, wie in den Abbildung 43 und Abbildung 44 dargestellt. Die offene Klemmspannung (V_{OC}) ist etwas antikorreliert mit dem kombinierten Strukturordnungsparameter, was aber in guter Übereinstimmung damit ist, dass sich durch die Aggregation des Polymers die Bandlücke verkleinert.³⁷⁻³⁹ Unabhängig von der Aktivschichtdicke findet man die höchsten Werte für die offene Klemmspannung für weniger aggregierte, ungeordnetere Polymerphasen. Andererseits führt die reduzierte Ordnung in den Phasen beider Materialien, Polymer und PCBM, zu einem niedrigeren effektiven HOMO des Polymers^{145,146} und einem höheren effektive LUMO des PCBM³⁷, was insgesamt zu größeren offenen Klemmspannungen führt.

3.3.4 Teilzusammenfassung

Die Aggregation des teilkristallinen Polymers AnE-PV $_{stat}$ wurde in Polymer:Fulleren-Volumenheterogemischen als Funktion der Prozessierungsparameter Lösungskonzentration und PCBM-Gehalt systematisch variiert. Die optische Analyse über Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie ergab, dass AnE-PV $_{stat}$ J-Aggregate ausbildet. Während sich über die 0-0 zu 0-1 Peak-Verhältnisse der Absorption das Ausmaß der Zwischenkettenordnung der π - π -Stapel beschreiben ließ, konnte aus den 0-0 zu 0-1 Peak-Verhältnissen der Photolumineszenzspektren Informationen über die Innerkettenordnung bzw. Planarisierung der Polymerrückgrate gewonnen werden. In dem hier vorgestellten semiquantitativen Ansatz wurden anschließend die gefundenen Peakverhält-

nisse normiert und in einem einzigen kombinierten strukturellen Ordnungsparameter P_{CSO} vereinheitlicht. Durch die Analyse und Verknüpfung aller photovoltaischen Parameter mit diesem Ordnungsparameter, konnte gezeigt werden, dass die Polymeraggregation:

1. die Ladungsträgerextraktion unterstützt - wie durch den erhöhten Füllfaktor und den reduzierte Serienwiderstand bestätigt,
2. die Photostromgeneration reduziert - vermutlich aufgrund der Reduktion der Grenzfläche zwischen Polymer und Fulleren, und
3. die Photospannung minimal reduziert - als Hinweis darauf, dass die Aggregation zu einer energetischen Relaxation der generierten Ladungsträger führt.

Insgesamt hatte die Variation in der Polymeraggregation keine nennenswerte Auswirkung auf den Wirkungsgrad, da sich die oben erwähnten Effekte (Extraktion und Generation) gegenseitig ausgleichen, und somit das vorliegende Materialsystem bereits auf seine maximale Leistung im untersuchten Parameterbereich optimiert ist.

3.4 Steuerung der Domänengrößen durch die ternäre Mischung eines teilkristallinen und eines amorphen Copolymerderivates mit PCBM

3.4.1 Motivation

Frühere Untersuchungen ternärer Mischsysteme haben zum Teil positive Eigenschaften auf die Solarzellfunktion gezeigt.¹⁴⁷ Das Konzept der ternären Mischung basiert oft auf eine potentielle Erweiterung der spektralen Empfindlichkeit der Solarzellen.^{148,149,150} Im Fall der ternären Mischung von P3HT_{75-co}-EHT₂₅, P3HTT-DPP-10% mit PCBM konnte so die Solarzelleistung nominell erhöht werden.⁵⁷ Dass dieses Konzept nicht immer zielführend ist, zeigt die ternäre Mischung von P3HT und PCPDTBT mit PCBM. Trotz der Erweiterung des Spektralbereiches konnte keine Verbesserung gegenüber den binären Mischungen erzielt werden.⁵⁶ Andererseits konnte durch ternäre Mischung von P3HT, PCBM und ICBA (Inden-C60 Bisaddukt) die offene Klemmspannung der Solarzellen linear zwischen den Werten für die jeweiligen binären P3HT:PCBM und P3HT:ICBA-Mischungen systematisch variiert werden.¹⁵¹ Grundlage war zwar keine Verbesserung im Absorptionsbereich, vielmehr die Ausnutzung der elektronischen Eigenschaften (Lage der LUMO-Niveaus) der Fullenderivate. Eine weitere Anwendung der ternären Mischung zielt auf die Steuerung der Morphologie. So hatte die ternäre Mischung aus regiozufälligem und regioregularem P3HT in Verbindung mit PCBM positiven Einfluss auf die Morphologie im Vergleich zu den binären Mischungen. Aufgrund der besseren Mischbarkeit des amorphen regiozufälligen P3HT mit PCBM wurde die intrinsische morphologische Stabilität der Aktivschicht erhöht, wenn auch die Solarzelleffizienz nicht verbessert werden konnte.⁵⁵

Im folgenden Beispiel soll grundlegend der Einfluss der Morphologie, im Sinne eines Dreiphasensystems, wie in Abbildung 2 des Kapitel 2 dargestellt, auf die Solarzeleigenschaften quantitativ untersucht werden. Hierzu wurde das Konzept der ternären Mischung umgesetzt, indem ein teilkristallines und ein amorphes Copolymer mit PCBM gemischt wurde. Die verwendeten Polymere hatten dabei eine identische Hauptkette und die Änderung der strukturellen Eigenschaften des Polymers basierte lediglich auf der Modifikation ihrer Seitenkettensubstitution, siehe Abbildung 51.

Im Allgemeinen gilt, dass reine und vorzugsweise hochgeordnete Polymer- und Fullenderivatphasen eine Verbesserung der Ladungstransporteigenschaften liefern.³⁴⁻³⁶ Es

ist ebenfalls bekannt, dass eine ungeordnete und amorphe Donator:Akzeptor-Mischphase zu einer verbesserten Dissoziation der generierten Exzitonen und somit zu einer Erhöhung der freien Ladungsträgergeneration führt.¹⁵² Sofern beide betrachteten Sachverhalte, also verbesserter Ladungstransport und Exzitonendissoziation, ausgewogen miteinander kombiniert werden können, folgt ein zusätzlicher Nutzen der resultierenden Morphologie aus einer energetisch gehemmten Ladungsträgerrekombination^{33,77,153,154}, wie nachfolgend gezeigt wird.

3.4.2 Probenpräparation

Zunächst wurden reine AnE-PVab-, AnE-PVba- und PCBM-Stammlösungen, basierend auf einem 1:1 Gemisch von Chloroform und Chlorbenzol¹¹⁰, hergestellt. Die chemischen Strukturen der eingesetzten Polymere sind in Abbildung 51 dargestellt. Die Konzentration der Polymerlösungen betrug 0.8 wt.-%. Die Konzentration der PCBM-Lösung betrug 1.2 wt.-%. Die Mischung der Polymer- und PCBM-Lösungen erfolgte erst kurz vor dem Beschichtungsprozess. Insgesamt wurden neben den binären Mischungen neun ternäre Mischungen (90:10 ... 10:90 AnE-PVab:AnE-PVba) der Polymere mit PCBM realisiert, so dass insgesamt elf verschiedene Kombinationen untersucht wurden. Die finalen Lösungen hatten eine Konzentration von 0.4 wt.-% bezogen auf das Polymer und ein konstantes Polymer:PCBM-Massenverhältnis von 2:3. Wie im vorhergehenden Aggregationsexperiment nachgewiesen, konnte unter diesen Prozessbedingungen ein maximaler Aggregationsgrad des teilkristallinen AnE-PVab erwartet werden. Für jede Lösung wurde eine Schichtdickenvariation durchgeführt. Die Präparation der Solarzellen erfolgte wie in Absatz 3.1.2 beschrieben. Die Schichten für optische Untersuchungen und AFM-Aufnahmen wurden im Bereich der optimalen Schichtdicken hergestellt.

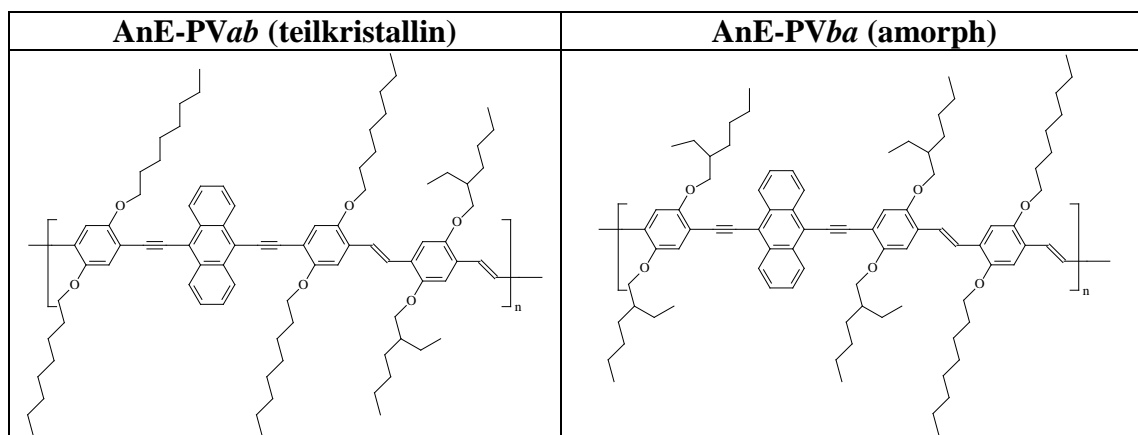


Abbildung 51: Chemische Struktur der eingesetzten Polymere.

3.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Abbildung 52 zeigt die Dünnschichtabsorptionsspektren der AnE-PVab:AnE-PVba-Mischfilme. Auf der linken Seite sind die Absorptionsspektren wie gemessen dargestellt, und auf der rechten Seite die Absorptionsspektren nach Anfitten der Mischfilmabsorptionen an die Absorptionskurve des amorphen AnE-PVba. Es ist anzumerken, dass die deutliche Abweichung des Kurvenverlaufs für die 50% AnE-PVba auf einen Messfehler zurückzuführen ist und in den folgenden Analysen zu weiteren Unsicherheiten für diesen Datensatz führte (dies gilt ebenso für 50% AnE-PVba in der AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischung). Die Datensätze werden jedoch fortfolgend weitergeführt und die unsicheren Ergebnisse entsprechend gekennzeichnet. Der Aggregationspeak, hervorgerufen durch die π - π -Stapelung^{77,78} (0-0 Übergang), bei 580 nm ändert sich deutlich sichtbar mit dem Mischungsverhältnis der beiden Polymere. Er verringert sich allmählich und nahezu linear mit zunehmender Konzentration des amorphen AnE-PVba, was einerseits die begrenzte Mischbarkeit der beiden Polymerederivate nahelegt und andererseits, dass auch das reine teilkristalline AnE-PVab einen amorphen Anteil enthält, der als AnE-PVba angesehen werden kann.

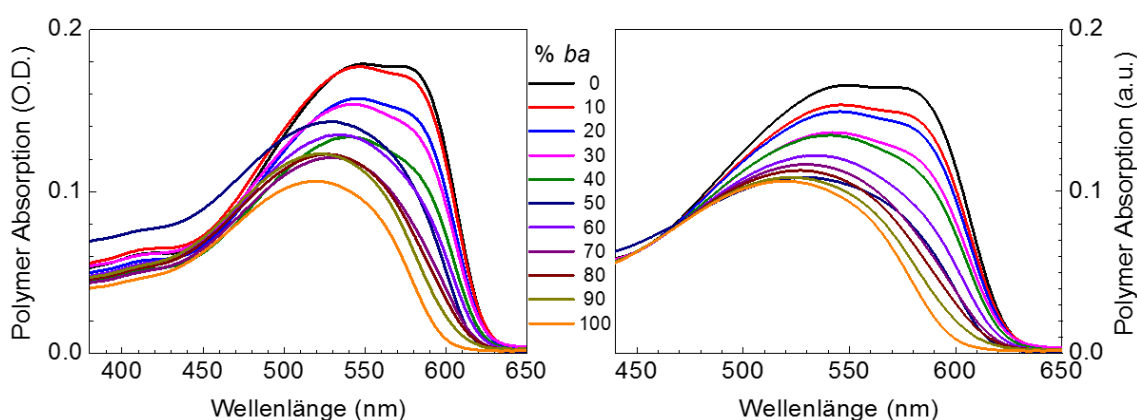


Abbildung 52: Dünnschichtabsorptionsspektren der AnE-PVab:AnE-PVba-Mischfilme; links: wie gemessen; rechts: nach Anfitten der Mischfilmabsorptionsspektren an die Absorptionskurve des amorphen AnE-PVba.

Um die Mischbarkeit der Polymere mit PCBM zu untersuchen, wurde eine ähnliche Analyse an ternären AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen durchgeführt. Abbildung 53 zeigt die Dünnschichtabsorptionsspektren der AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischfilme. Auf der linken Seite sind die auf die PCBM-Absorption normierten Absorptionsspektren dargestellt (die Absorptionskurve des reinen PCBM ist ebenfalls gezeigt). Auf der rechten Seite sind die Absorptionsspektren nach Subtraktion

der PCBM- und Glasabsorption, und Anfitten der Mischfilmabsorptionsspektren an die Absorptionskurve des amorphen AnE-PVba dargestellt. Ein ähnlicher Trend wie für die reinen Polymermischungen ist zu beobachten. Der Aggregationspeak nimmt ebenfalls linear mit der Konzentration des amorphen AnE-PVba ab. Das weist auf die restriktive Mischbarkeit beider Polymere untereinander aber auch die restriktive Mischbarkeit des teilkristallinen AnE-PVab mit PCBM hin. Im Vergleich zu den reinen Polymermischungen ist die Aggregation des AnE-PVab durch Anwesenheit des PCBM sogar verstärkt. Dies wird deutlich durch den wesentlich ausgeprägteren 0-0 Übergang im Vergleich zum 0-1 Übergang. Das Verhältnis des 0-0 Übergangs und 0-1 Übergangs ist ein bekanntes Maß für den Zwischenkettenordnungsgrad der Polymerrückgrate.¹³²⁻¹³⁴ Das bedeutet letztendlich, dass der π - π -Stapelabstand abnimmt und die elektronische Kopplung zwischen den Polymerrückgraten zunimmt, wenn das Verhältnis A_{0-0}/A_{0-1} größer wird. Somit nimmt die Packungsdichte der Polymerrückgrate zu, sobald PCBM in nächster Nachbarschaft zu der aggregierten AnE-PVab-Phase steht.

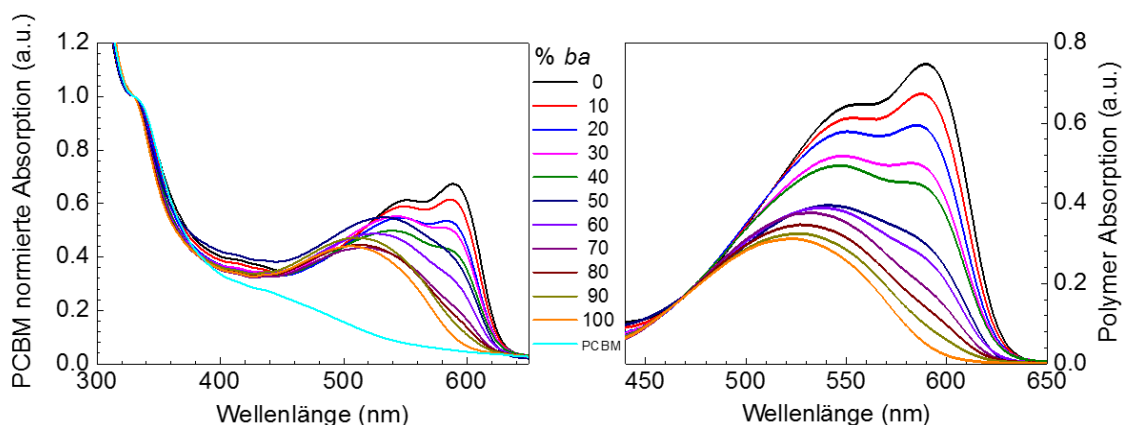


Abbildung 53: Dünnschichtabsorptionsspektren der AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischfilme; links: normiert auf die PCBM-Absorption; rechts: nach Subtraktion der PCBM- und Glasabsorption, und Anfitten der Mischfilmabsorptionsspektren an die Absorptionskurve des amorphen AnE-PVba.

Um einen tieferen Einblick in das Polymeraggregationsverhalten zu bekommen sind in Abbildung 54 die Absorptionsspektren der Polymeraggregate dargestellt. Die Aggregatabsorption wurde durch Subtraktion des amorphen Anteils (AnE-PVba-Absorption) von den AnE-PVab:AnE-PVba-Absorptionskurven ermittelt (siehe Abbildung 52 rechts sowie Abbildung 53 rechts). Es wird wiederum die Unberührtheit des aggregierten Polymeranteils deutlich, da die Aggregatabsorption linear mit dem Anteil des amorphen AnE-PVba abnimmt. Durch Vergleich der integralen Intensitäten der Aggregatabsorption mit der Gesamtaborption der Polymergemische, kann man den

Anteil der aggregierten Phase im Gemisch ermitteln. Abbildung 55 zeigt den Anteil aggregierter Polymerphase als Funktion der Konzentration des amorphen AnE-PVba in der Mischung. Der aggregierte Polymeranteil wird durch Division der integralen Intensität der Aggregatabsorption, dargestellt in Abbildung 54, durch die integrale Intensität der dazugehörigen Mischfilmabsorption, dargestellt in Abbildung 52 rechts bzw. Abbildung 53 rechts, berechnet.

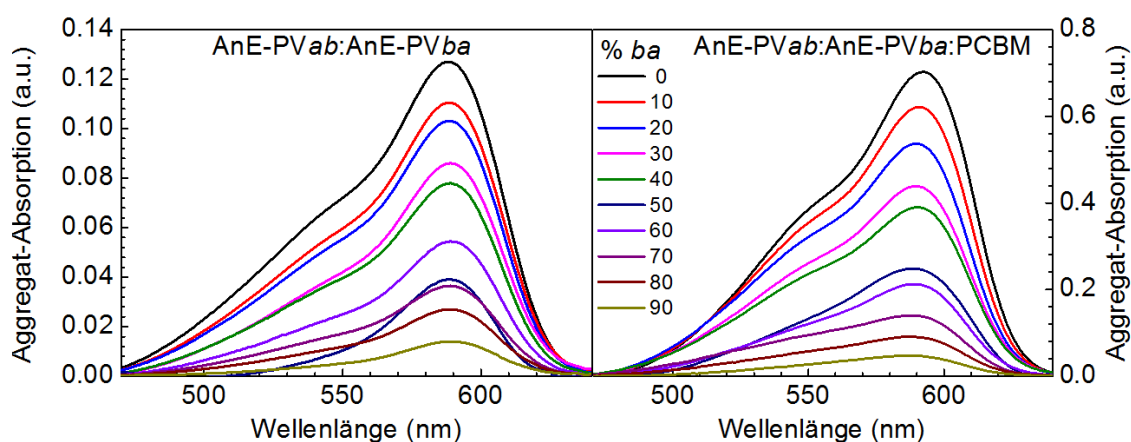


Abbildung 54: Absorptionsspektren der Polymeraggregate, ermittelt durch Subtraktion des amorphen Anteils (AnE-PVba-Absorption) von den AnE-PVab:AnE-PVba-Absorptionskurven (siehe Abbildung 52 rechts sowie Abbildung 53 rechts); links: AnE-PVab:AnE-PVba- und rechts: AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen.

Es werden jeweils zwei verschiedene Bereiche für die Polymeraggregation beobachtet, für die AnE-PVab:AnE-PVba- sowie für die AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen. Der Aggregationsgrad nimmt generell linear ab. Der Anstieg von 0...ca. 50% AnE-PVba ist jedoch kleiner und nahezu identisch für die binären und ternären Mischungen im Vergleich zu dem stärkeren Abfall und die unterschiedliche Steigung von ca. 50...100% AnE-PVba. Dieses Verhalten beweist ferner die stärkere Polymeraggregation durch Anwesenheit von PCBM, offensichtlich hervorgerufen durch starke Repulsion zwischen dem aggregierten Polymeranteil des teilkristallinen AnE-PVab und dem PCBM. Darüber hinaus ist es Beleg dafür, dass das teilkristalline AnE-PVab zu ca. 64% aus einer kristallinen Phase und zu ca. 36% aus einer amorphen Phase besteht, sofern PCBM vorhanden ist. Im Gegensatz dazu enthält das reine AnE-PVab eine nur ca. 47% anteilig teilkristalline Phase. Der Vergleich beider Werte zeigt, dass die Aggregation allein durch Zugabe von PCBM in die AnE-PVab-Lösung um 26.5% zunimmt. Die beiden in Abbildung 55 beobachteten Bereiche sind jedoch nicht alleine mithilfe der Absorptionsspektren erklärbar, sondern müssen auf der Mischbarkeit der drei Materialien

untereinander beruhen. Die Wechselwirkung zwischen den beiden Polymeren muss der dominierende Parameter bei niedrigen Konzentrationen von AnE-PVba ($< 50\%$) sein, da die Steigung identisch für binäre AnE-PVab:AnE-PVba- und ternäre AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen ist, hier dominiert das schlechte Mischungsverhalten der aggregierten Polymerphase mit der amorphen Polymerphase und PCBM. Für größere Konzentrationen des AnE-PVba ($> 50\%$) scheint die Wechselwirkung zwischen Polymer und PCBM den Anstieg zu bestimmen. Hier dominiert das gute Mischungsverhalten der amorphen Polymerphase mit dem PCBM.

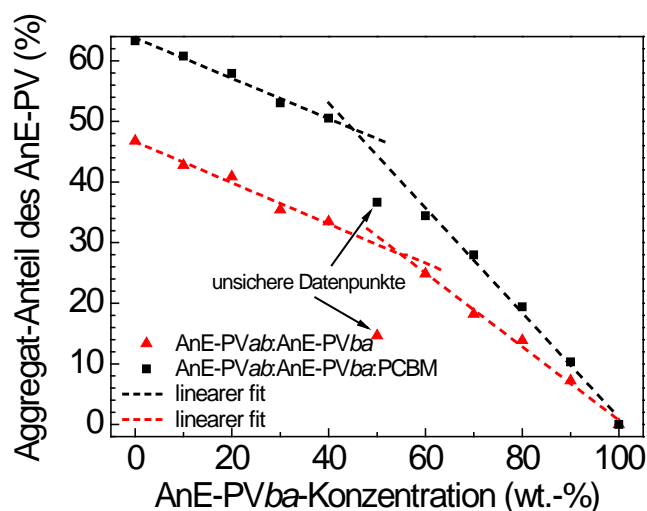


Abbildung 55: Aggregierter Polymeranteil in den AnE-PVab:AnE-PVba- und AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen.

Um einen tieferen Einblick in die Polymerordnung und Phasenseparation im Volumen-heterogemisch zu erlangen, wird folgend die Photolumineszenz im Detail betrachtet. Hierbei werden zwei Ziele verfolgt, die durch Photolumineszenz beschrieben werden: erstens die Innerkettenordnung der Polymerrückgrate durch den Vergleich der 0-0 und 0-1 Übergänge und zweitens die Phasentrennung/molekulare Mischbarkeit von teilkristallinen AnE-PVab, amorphen AnE-PVba und PCBM. Wie für PPV-basierte Polymere bereits nachgewiesen, bilden diese HJ-Aggregate aus¹³²⁻¹³⁴ Für J-Aggregate steigt das Verhältnis des 0-0 Übergangs zum 0-1 Übergang mit zunehmender Innerkettenordnung an, wohingegen bei H-Aggregaten ein umgekehrtes Verhalten zu beobachten ist.¹³²⁻¹³⁴ Abbildung 56 links zeigt die Dünnschichtphotolumineszenzspektren der reinen Polymere, normiert die auf Filmabsorption bei der Anregungswellenlänge, und auf der rechten Seite, die auf den 0-0 Übergang normierten Spektren. Die Vergrößerung der 0-0 normierten Spektren zeigt deutlich eine abnehmende 0-1 Oszillatorstärke mit zunehmender Konzentration des amorphen AnE-PVba. Dieses Verhalten ist gegenläufig

zu dem des vorher untersuchten AnE-PV $stat$, welches dominante J-Aggregation zeigte. Da mit zunehmender Aggregation auch eine Zunahme der Innerkettenordnung zu erwarten ist, liegt der Schluss nahe, dass im vorliegenden Fall des AnE-PV ab und AnE-PV ba dominante H-Aggregation vorliegt. Damit deutet die abnehmende 0-1 Oszillatorstärke auf abnehmende Innerkettenordnung, hervorgerufen durch schrumpfende Kristallite und damit abnehmendes ungestörtes Kernvolumen abgeflachter Polymerrückgrate hin, da die Kristallite im Volumen verteilt und von einem amorphen Umfeld umgeben sind, siehe Illustration in Abbildung 56 links. In erster Linie beruht das amorphe Umfeld auf der Tatsache der endlichen Polydispersität der Polymerketten, also unterschiedliche Kettenlängen, wodurch die Kristallite keine scharfen Kanten ausbilden können.¹⁵⁵ Des Weiteren rührt die amorphe Phase vom amorphen Polymeranteil selbst, also dem AnE-PV ba , her. Damit wächst die amorphe Polymerphase, die die Polymerkristallite umgibt, relativ mit zunehmender Konzentration an AnE-PV ba und die Polymerkristallite schrumpfen in gleichem Maß.

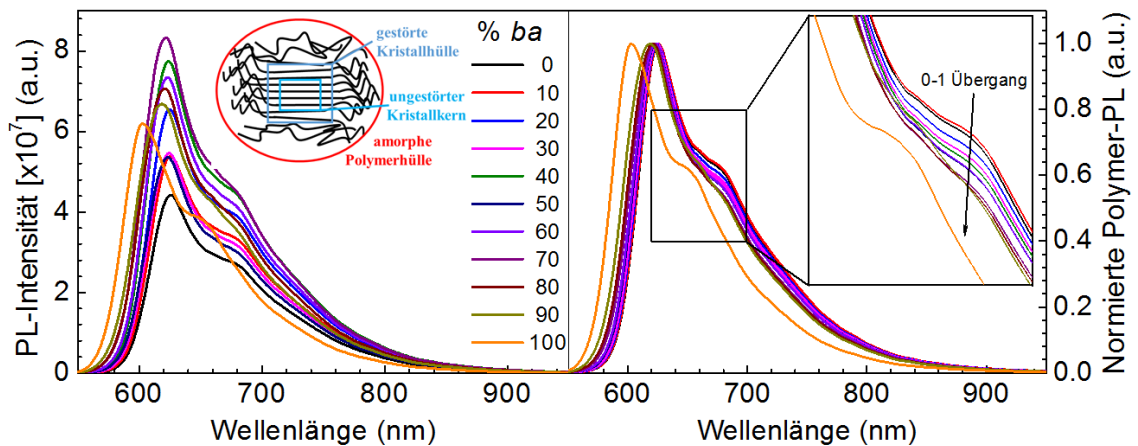


Abbildung 56: Dünnschichtphotolumineszenzspektren der AnE-PV ab :AnE-PV ba -Mischungen; links: normiert auf die Filmabsorption bei der Anregungswellenlänge und rechts: normiert auf den 0-0 Übergang. Die stetige Abnahme des 0-1 Übergangs im Vergleich zum 0-0 Übergang ist in der Vergrößerung deutlich sichtbar.

Um die Situation in Polymer:PCBM-Mischungen zu vergleichen wurden die Photolumineszenzspektren auch für die ternären AnE-PV ab :AnE-PV ba :PCBM-Mischungen aufgezeichnet. Die Dünnschichtphotolumineszenzspektren der Mischungen sind in Abbildung 57 dargestellt. Auf der linken Seite sind die PL-Spektren, normiert auf den CT-Übergang bei ca. 860 nm, dargestellt. Zum Vergleich sind die PL-Spektren der reinen Materialien ebenfalls dargestellt. Auf der rechten Seite sind die PL-Spektren nach Subtraktion der angefitteten PCBM- und CT-Spektren zu sehen. Als CT-Spektrum

wurde die PL der binären AnE-PVba:PCBM-Mischung zugrunde gelegt, da hier von einer absolut homogenen Mischung auszugehen und somit nur der CT-Übergang zu erwarten ist. Die Vergrößerung der auf den 0-0 Übergang normierten PL verdeutlicht die Entwicklung des 0-1 Übergangs im Vergleich zum 0-0 Übergang. Im Weiteren soll die strukturelle Ordnung der Polymeraggregate, wie in der Illustration in Abbildung 57 links dargestellt, diskutiert werden. Die phasenseparierten Polymeraggregate können als Kristallite angenommen werden, die zum Rand hin, also der amorphen Phase entgegen, immer mehr in ihrer Ordnung gestört werden, wie schon bereits für die reinen Polymere geschlussfolgert. Grundsätzlich ist zu erwarten, dass die Innerkettenordnung umso größer wird je größer die Polymeraggregate sind. Somit lassen größere Kristallite eine größere Konjugationslänge der ungestörten geordneten Polymerrückgrate erwarten. Folgerichtig sollte damit der 0-1 Übergang relativ zum 0-0 Übergang stetig mit schrumpfender Kristallitgröße abnehmen, wie bei den reinen Polymermischungen beobachtet. Interessanterweise steigt der 0-1 Übergang zunächst bis 20% AnE-PVba an, um dann wieder abzunehmen. Das scheint nicht intuitiv, kann aber mit den Mischungs- bzw. Phasentrennungseigenschaften der drei Materialien untereinander erklärt werden. Wenn die Konzentration des AnE-PVba niedrig ist, stellt sich ein starker PCBM-Konzentrationsgradient gegenüber den Polymerkristalliten ein, da die amorphe Phase sehr klein ist und nicht alles PCBM aufnehmen kann und somit reine PCBM-Phasen sehr nahe den Kristalliten entstehen. Dies führt zu einer Diffusion des PCBM in die Kristallite und stört deren Ordnung. Steigt der Anteil des AnE-PVba an, wächst die amorphe Umgebung an und der Konzentrationsgradient nimmt ab. Somit bleiben die Kristallite ungestört, wenn auch ihre Größe simultan abnimmt, da der relative Anteil des AnE-PVab kleiner wird. Steigt die Konzentration des amorphen AnE-PVba weiter an, wird der Einfluss des PCBM ausgelöscht und die Innerkettenordnung wird nur noch von der schrumpfenden Kristallitgröße bestimmt.

Im Folgenden soll die Phasenseparation und Entwicklung der Domänengrößen tiefer beleuchtet werden. Abbildung 57 rechts zeigt hierzu die PL der isolierten Polymerphasen. Es ist offensichtlich, dass die Polymer-PL stetig mit zunehmender Konzentration des AnE-PVba abnimmt. Dies deutet auf die gute Mischbarkeit des AnE-PVba mit PCBM hin. Um diesen Sachverhalt näher zu begründen, wurden die integralen Intensitäten der Polymer-PL, PCBM-PL und CT-PL berechnet und als Funktion der AnE-PVba-Konzentration dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 58 zu sehen und zeigen deutlich eine lineare Abhängigkeit der Polymer-PL. Somit kann die Polymer-PL

als Maß für das Gesamtvolumen der Polymerkristallite herangezogen werden. Je kleiner der Durchmesser der Polymerkristallite, umso mehr Exzitonen erreichen die Grenzfläche zum PCBM und umso weniger Exzitonen verbleiben im Kristallit.

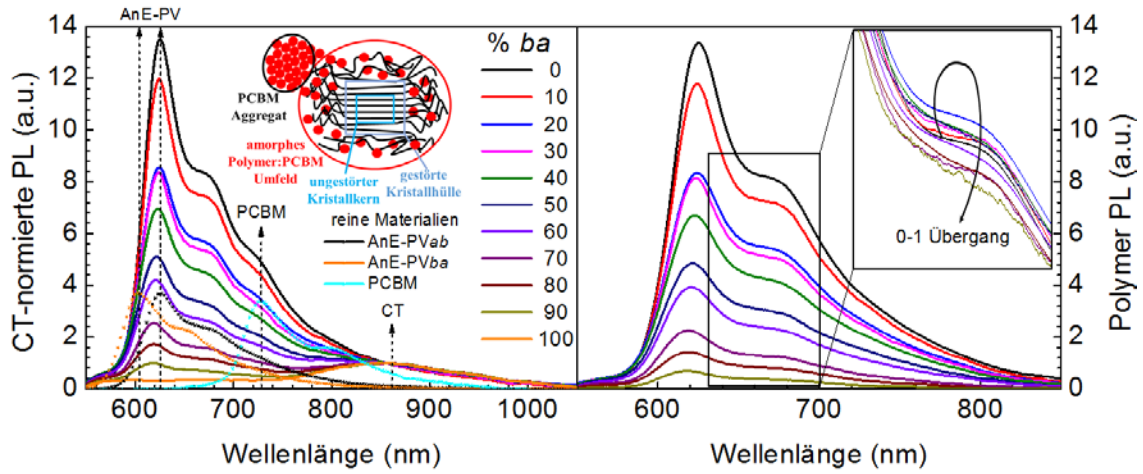


Abbildung 57: Graphische Darstellung der Dünnschichtphotolumineszenzspektren von AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen, normiert auf den Ladungstransferübergang (links), und nach Subtraktion der PCBM- und CT-Emission (rechts). Die CT-Emission wurde der binären AnE-PVba:PCBM-Mischung entnommen. Die Vergrößerung rechts zeigt die Entwicklung des 0-1 Übergangs der auf den 0-0 Übergang normierten Spektren; vorerst zunehmend bis 20% AnE-PVba und dann stetig abnehmend mit Erhöhung der AnE-PVba-Konzentration.

Der lineare Fit an die berechneten Datenpunkte kreuzt die Abszisse bei 92% AnE-PVba, was bedeutet, dass die kritische Polymeraggregatgröße dort erreicht ist, und darunter alle Exzitonen zur Grenzfläche mit dem PCBM diffundieren können und dissoziieren. Interessanterweise kann solange ein Polymersignal beobachtet werden, wie auch ein PCBM-Signal nachweisbar ist. Nur die binäre AnE-PVba:PCBM-Mischung zeigt vollständige Auslöschung der Polymer- und PCBM-PL. Gleichzeitig wird aber die stärkste CT-Emission der homogen durchmischten Polymer:PCBM-Phase nachgewiesen. Die gewonnenen Informationen sind somit konsistent mit der Annahme, dass das amorphe AnE-PVba homogen mit PCBM mischt. Darüber hinaus kann bereits für die binäre AnE-PVab:PCBM-Mischung eine ausgeprägte CT-Emission, aus dem teilweise amorphen Anteil des AnE-PVab vermischt mit PCBM, nachgewiesen werden. Der amorphe Anteil kann daher ohne Beschränkung der Allgemeinheit als das amorphe AnE-PVba neben den AnE-PVab-Kristalliten angenommen werden. Das ausgeprägte PCBM-Signal der binären AnE-PVab:PCBM-Mischung stammt von den phasenseparierten PCBM-Aggregaten und nimmt stetig mit zunehmender Konzentration des AnE-

PVba ab, bis es vollständig für 100% AnE-PVba ausgelöscht wird. Für niedrige AnE-PVba-Konzentrationen übersteigt die PCBM-Konzentration die Mischbarkeitsgrenze in der amorphen Polymerphase und bildet reine Aggregate, die mit zunehmender Konzentration des amorphen AnE-PVba „aufgelöst“ werden und schrumpfen. Schließlich ist die Domänenausbildung eines Dreiphasensystems aus reinen Polymeraggregaten, reinen PCBM-Aggregaten und einer Polymer:PCBM-Mischphase, wie in Abbildung 57 links gezeigt, hauptsächlich durch die Mischbarkeit der drei Materialien gesteuert und ermöglicht eine schrittweise Abstimmung der Volumenmorphologie.

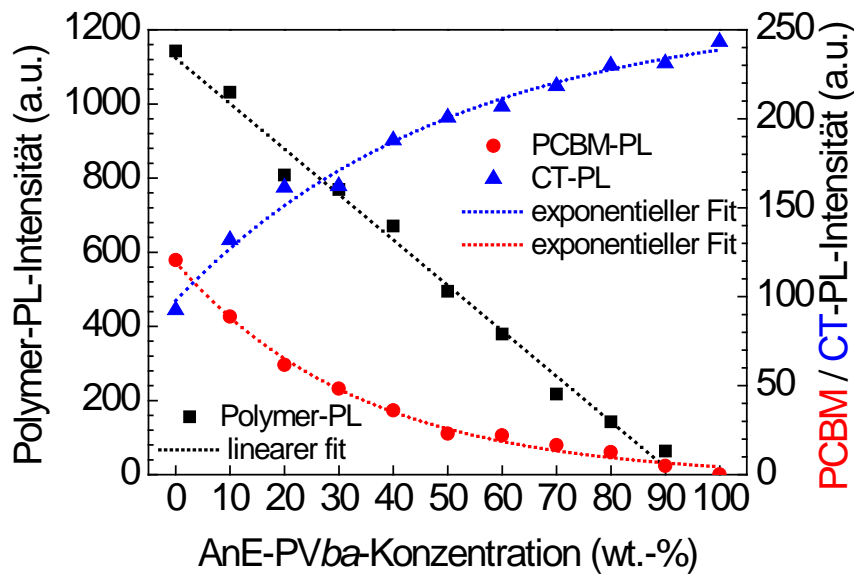


Abbildung 58: Integrale Intensitäten der Polymeremission, PCBM-Emission und CT-Emission.

Zur weiteren Quantifizierung der strukturellen Ordnung der Polymerphase wurde die Franck-Condon-Analyse angewandt. Für kristalline (anorganische) Materialien lässt sich mittels Absorption und Photolumineszenz die Exzitonen-Phonon-Kopplung nachweisen, und durch die Gleichungen 1 und 2 beschreiben, wobei A die Amplitude, Γ die Gaußsche Linienformfunktion des Oszillators, S_i den Huang-Rhys-Parameter und E_0 die Grundzustandsenergie (0-0 Übergang) darstellen und ν_i entspricht dem i -ten Übergang 0- ν .¹⁵⁶ Es wurde bereits gezeigt, dass diese Vorgehensweise auch für Polymere anwendbar ist, um die Zwischenkettenordnung mittels Absorption und die Innerkettenordnung mittels Photolumineszenz zu beschreiben.^{157,158} Zur exakten Quantifizierung der Zwischenkettenordnung und der Innerkettenordnung wurden die Aggregatabsorptionspektren aus Abbildung 54 mittels der nachfolgenden Gleichung 1 gefittet. Die Polymerphotolumineszenzspektren aus Abbildung 56 rechts sowie

Abbildung 57 rechts wurden mittels der nachfolgenden Gleichung 2 gefittet. Der Oszillatorbandabstand $\hbar\omega_p$ wurde auf 0.18 eV festgelegt. Dieser Wert entspricht der dominanten Phononkopplung mit der Streckschwingung der $-C=C-$ Doppelbindung und ist typisch für π -konjugierte Polymere.¹⁵⁹ Der Huang-Rhys-Parameter in beiden Gleichungen wächst monoton mit der Kopplungsstärke und somit mit der strukturellen Ordnung.

$$\text{Abs:} \quad I(\omega) = A \sum_{v_i} e^{-S_i} \frac{S_i^{v_i}}{v_i!} \Gamma(\hbar\omega - E_0 - v_i \hbar\omega_p) \quad (1)$$

$$\text{PL:} \quad I(\omega) = A \sum_{v_i} e^{-S_i} \frac{S_i^{v_i}}{v_i!} \Gamma(\hbar\omega - E_0 + v_i \hbar\omega_p) \quad (2)$$

Die aus den Fits ermittelten Huang-Rhys-Parameter sind in Abbildung 59 dargestellt, auf der linken Seite für die Absorption und auf der rechten Seite für die Photolumineszenz.

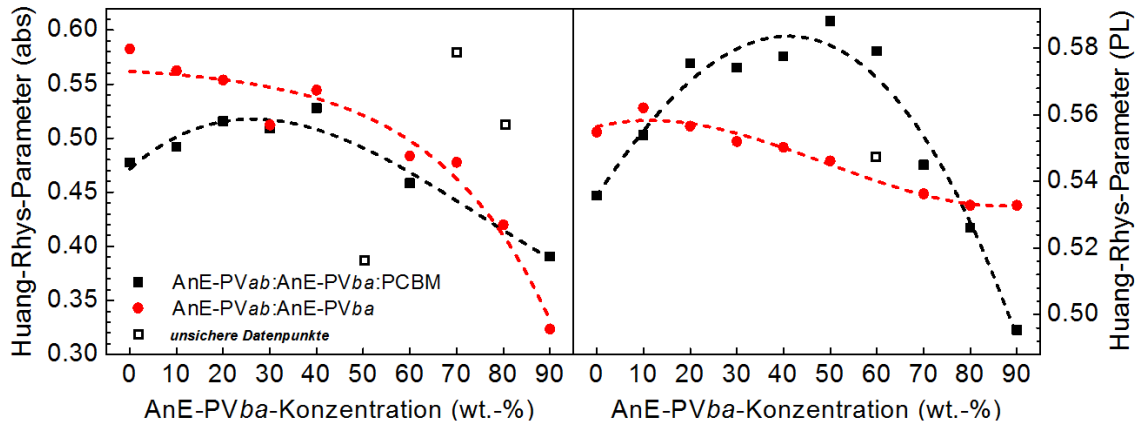


Abbildung 59: Huang-Rhys-Parameter für die AnE-PVab:AnE-PVba- und die AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen, bestimmt durch Fitten von links: Gleichung 1 an die Absorptionsspektren (Abbildung 54) und rechts: Gleichung 2 an die Photolumineszenzspektren (Abbildung 56 rechts und Abbildung 57 rechts), nach Umrechnung der Wellenlängenskala in die Energieskala. Die kubischen Splines dienen zur Veranschaulichung der Messdaten.

Interessanterweise nimmt die Zwischenkettenkopplung ab, wenn PCBM anwesend ist, die Innerkettenkopplung nimmt zu. Die Abhängigkeit der Zwischen- und Innerkettenkopplung in ternären Mischungen bestätigt die Annahme, dass die Domänengröße und der PCBM-Konzentrationsgradient die Dimension der verzerrten und unverzerrten Polymerkristallitanteile steuern, siehe Skizze in Abbildung 57 links. Somit findet man

den Bereich maximaler Zwischenketten- und Innerkettenkopplung in ternären Mischungen, wenn beide Faktoren, Domänengröße und Konzentrationsgradient, ausgewogen bei etwa 30% bis 40% AnE-PVba vorliegen. Für die AnE-PVab:AnE-PVba-Mischungen variiert die Innerkettenkopplung nur wenig mit dem Mischungsverhältnis, die Zwischenkettenordnung zeigt jedoch eine vergleichsweise starke Abhängigkeit.

Um die Exzitonendiffusionslänge abzuschätzen, wurden aus den Franck-Condon-Fits die Unordnungsparameter σ der Gaußoszillatoren bestimmt und in Abbildung 60 dargestellt. Die Unordnungsparameter für Zwischen- und Innerkettenkopplung zeigen ein gegensätzliches Verhalten, je nachdem ob PCBM vorhanden ist oder nicht.

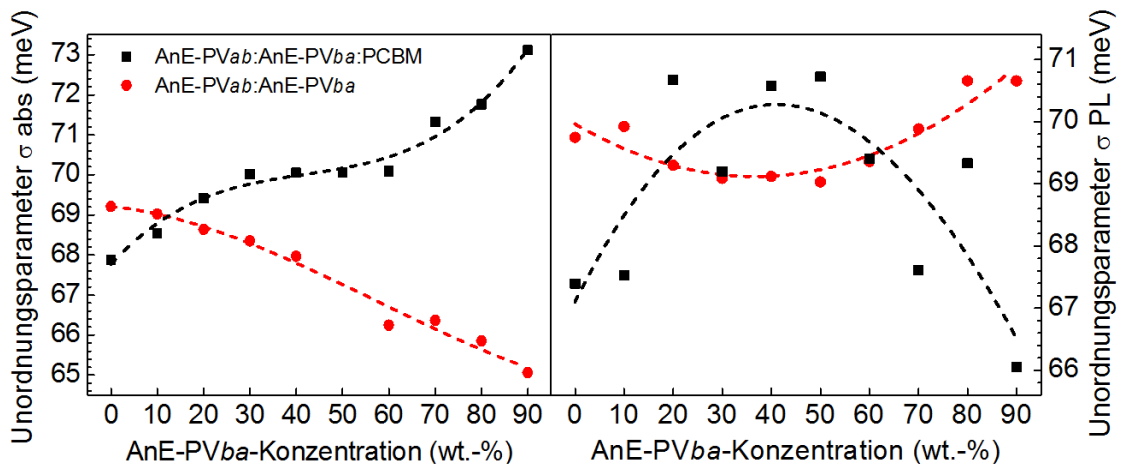


Abbildung 60: Unordnungsparameter σ der Zwischen (links)- und Innerkettenoszillatoren (rechts) für AnE-PVab:AnE-PVba- und AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen. Die kubischen Splines dienen zur Veranschaulichung der Messdaten.

Generell erhöht die Anwesenheit von PCBM die Zwischenkettenunordnung, aber der Unordnungsparameter wird kleiner, wenn in der reinen AnE-PVab:AnE-PVba-Mischung die Konzentration des AnE-PVba erhöht wird. Die Innerkettenunordnung in den AnE-PVab:AnE-PVba-Mischungen ist für die einzelnen Polymere am größten und nimmt kontinuierlich mit der Mischung ab und erreicht das Maximum beim Mischungsverhältnis von 1:1. Bei Anwesenheit von PCBM zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten.

Da die Innerkettenunordnung mit der Exzitonendiffusionslänge entlang der Kette korreliert, kann sie aus dem Unordnungsparameter σ bestimmt werden, wobei sich die Exzitonendiffusionslänge umgekehrt proportional zur Unordnung verhält.¹⁶⁰ Im vorliegenden Fall liegt die Exzitonendiffusionslänge für die AnE-PVab:AnE-PVba-

Mischungen bei ca. 18...19 nm und für die AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen bei ca. 18...22 nm.¹⁶⁰ Das ist ein typischer Wert für AnE-PV Copolymere, wie in einer anderen Untersuchung gezeigt wurde.¹⁵⁹ Angesichts der Tatsache, dass die Exzitondiffusionslänge des amorphen AnE-PVba nahezu genau so groß ist wie die der kristallinen Aggregate des AnE-PVab, liegt es nahe, dass die amorphen Ketten nicht verknäult, sondern gestreckt vorliegen. Die amorphe Natur des AnE-PVba basiert somit weitestgehend auf der verhinderten π - π -Wechselwirkung durch die sterischen hindernenden verzweigten Seitenketten an der PPE-Gruppe des Polymers.

Im nächsten Schritt wurden die AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischfilme morphologisch mittels AFM und GiWAXS untersucht. Abbildung 61 zeigt die AFM-Aufnahmen der AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischfilme für unterschiedliche AnE-PVba-Konzentrationen.

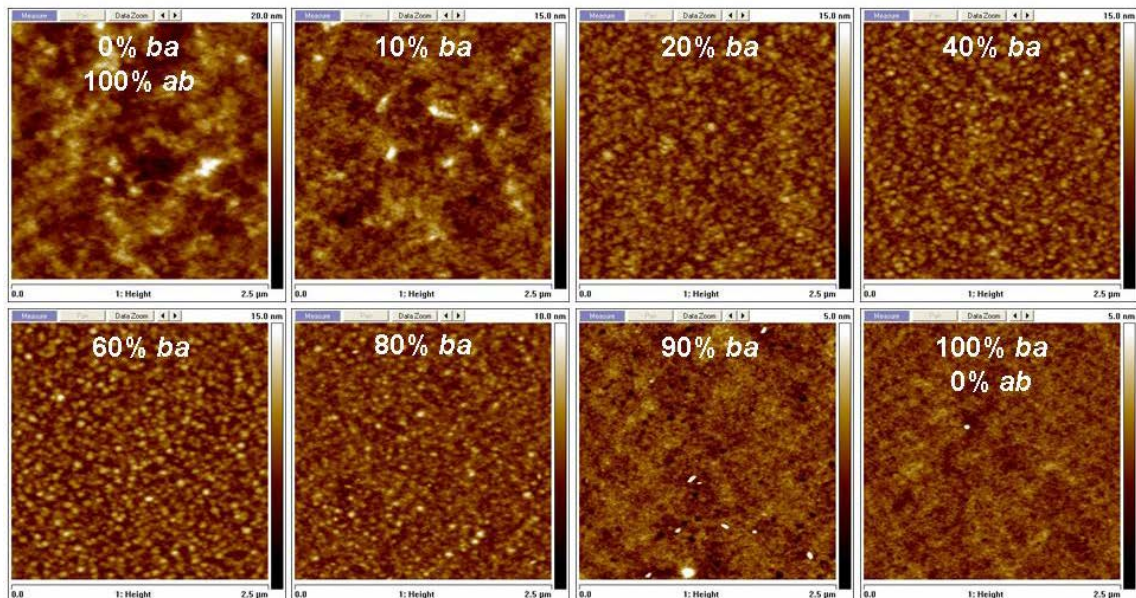


Abbildung 61: AFM-Aufnahmen der AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischfilme für unterschiedliche AnE-PVba-Konzentrationen. (Quelle: 130)

Die Zusammensetzung der ternären AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen zeigt einen starken Einfluss auf die Entwicklung der Topographie. Die größte Oberflächenrauheit zeigt die binäre Mischung basierend auf reinen AnE-PVab mit PCBM, und weist auf die ausgesprochene Selbstorganisation des Polymers hin. Mit Zugabe von amorphen AnE-PVba nimmt die Oberflächenrauheit deutlich ab. Die weitere Erhöhung der AnE-PVba-Konzentration führt zur Ausbildung einer grobkörnigen Struktur, die eine definierte Phasentrennung zwischen dem Polymer und PCBM anzeigt. Interessanterweise ist diese Topographie weitgehend unabhängig vom Mischungsverhältnis des

teilkristallinen- und des amorphen AnE-PV im Bereich von 20% - 70% AnE-PV ba . Bei hohen Konzentrationen von amorphem AnE-PV ba wird die Oberflächenmorphologie glatter und die körnige Struktur verschwindet. Die strukturlose Oberflächenmorphologie des AnE-PV ba spiegelt auch hier die starke Durchmischung mit PCBM wider. Der quadratische Mittelwert der Oberflächenrauheit (RMS) ist in Abbildung 62 aufgetragen und ist ein grobes Maß für die Phasentrennung zwischen den beiden AnE-PVs und PCBM.

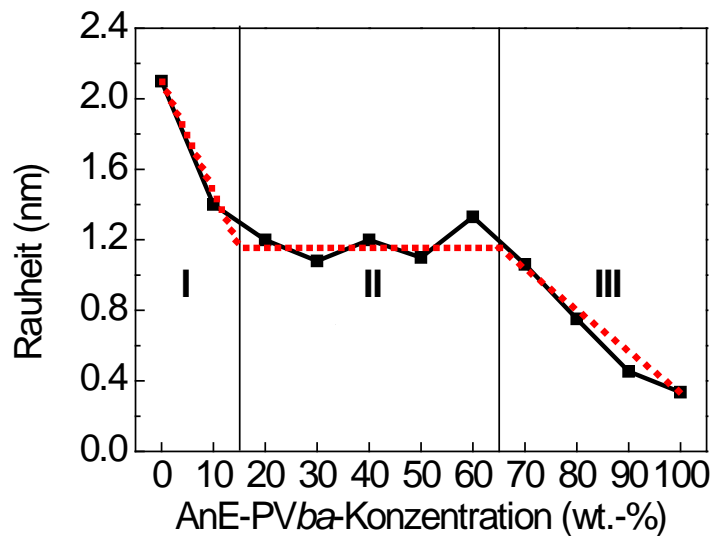


Abbildung 62: Mittlere quadratische Rauheit der AnE-PV:PCBM-Mischfilme für unterschiedliche AnE-PV ba -Konzentrationen.

Der Graph zeigt ebenfalls die drei Bereiche der Phasentrennung: (I) starke Phasentrennung, gesteuert durch Selbstaggregation des nahezu unberührten teilkristallinen AnE-PV ab von PCBM, (II) Übergangsbereich der Phasentrennung, weitgehend unabhängig von der AnE-PV ba -Konzentration und (III) die homogene Phase, gesteuert durch inniges Durchmischen von AnE-PV ba und PCBM. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie, dass das teilkristalline AnE-PV ab die Phasentrennung fördert, während das amorphe AnE-PV ba zur engen Durchmischung mit PCBM tendiert. Allerdings zeigen die drei Bereiche für die Rauheitsentwicklung nicht die kontinuierliche und weitestgehend lineare Abhängigkeit, wie bei der optischen Charakterisierung gefunden. Der allgemeine Trend der Phasentrennung ist jedoch identisch. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie, die das gesamte Filmvolumen erfasst, kann das AFM nur die Oberfläche des Films abbilden. Hieraus erschließt sich, dass ein Unterschied zwischen der Volumen- und der Oberflächenmorphologie vorliegen muss. Um die Volumenmorphologie weiter zu untersuchen, wurden an den AnE-PV:PCBM-Mischfilmen oberflächen- und volumenauf-

gelöste GiWAXS-Messungen durchgeführt. Abbildung 63 zeigt die Streuintensitäten aus der Zwischenschichtstapelung der π -Stapel des teilkristallinen AnE-PVab (links) und das Gesamtspektrum (rechts) mit dem PCBM-Signal für die freie Oberfläche in Abhängigkeit von der AnE-PVba-Konzentration. Abbildung 64 fasst die Ergebnisse für das Schichtvolumen zusammen.

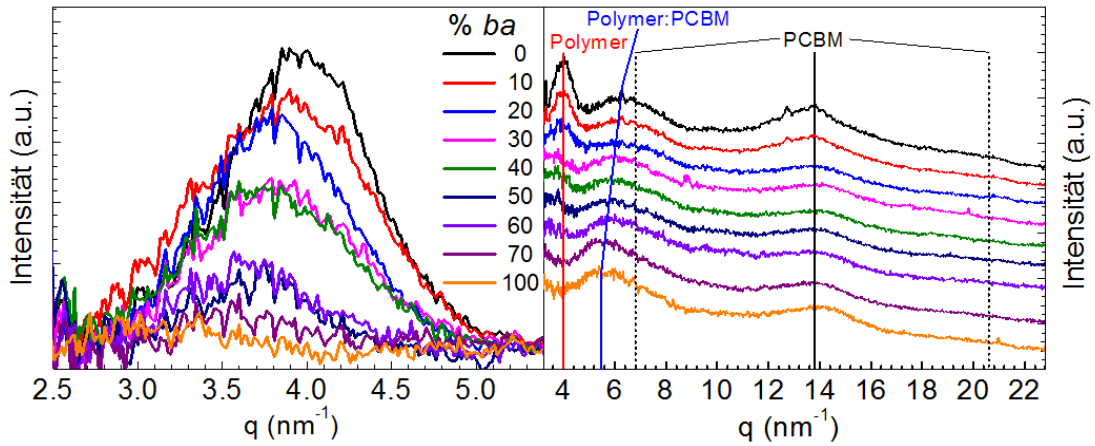


Abbildung 63: Streuintensitäten der Zwischenschichtstapelung (links) des teilkristallinen AnE-PVab und das Gesamtspektrum (rechts) für die freie Oberfläche in Abhängigkeit von der AnE-PVba-Konzentration.

Die Streuintensitäten der Zwischenschichtstapelung an der freien Oberfläche verringern sich kontinuierlich mit zunehmender AnE-PVba-Konzentration bis ca. 40%, wie erwartet. Oberhalb dieser Konzentration zeigt sich ein signifikanter Abfall der Streuintensitäten und ab ca. 80% AnE-PVba-Konzentration kann kein Streusignal des AnE-PVab mehr detektiert werden. Die Intensität des Haupt-PCBM-Peaks bei $q = 14 \text{ nm}^{-1}$, korreliert mit der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkung zum Polymer und kann somit als Maß für den Grad der Phasenseparation herangezogen werden. Der Grad der Phasenseparation ist generell gering. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen, wo üblicherweise die größten Streubeiträge der PCBM-Aggregate zu erwarten sind. Diese sind jedoch im vorliegenden Fall nicht nachweisbar. Die Streuintensität des Haupt-PCBM-Peaks nimmt leicht ab von 0% bis 20% AnE-PVba-Konzentrationen und bleibt dann konstant. Der zusätzliche Streubeitrag bei ca. 6 nm^{-1} (0% AnE-PVba) und 5 nm^{-1} (100% AnE-PVba) kann keinem bekannten PCBM-Peak zugeordnet werden. Seine Intensität ist jedoch vergleichbar mit dem des Haupt-PCBM-Peak bei $q = 14 \text{ nm}^{-1}$. Da die entsprechenden Abmessungen mit etwa 1.05 nm bis 1.26 nm im realen Raum kleiner sind als der Polymerzwischenschichtstapelabstand (etwa 1.57 nm), jedoch größer als der PCBM-Stapelabstand (0.45 nm), kann dieser Peak nur von einer Mischphase stammen,

in der entweder die gestreckten amorphen Polymerketten und das PCBM eine Art Cokristall bilden bzw. das PCBM in die π -Stapel interkaliert ist.

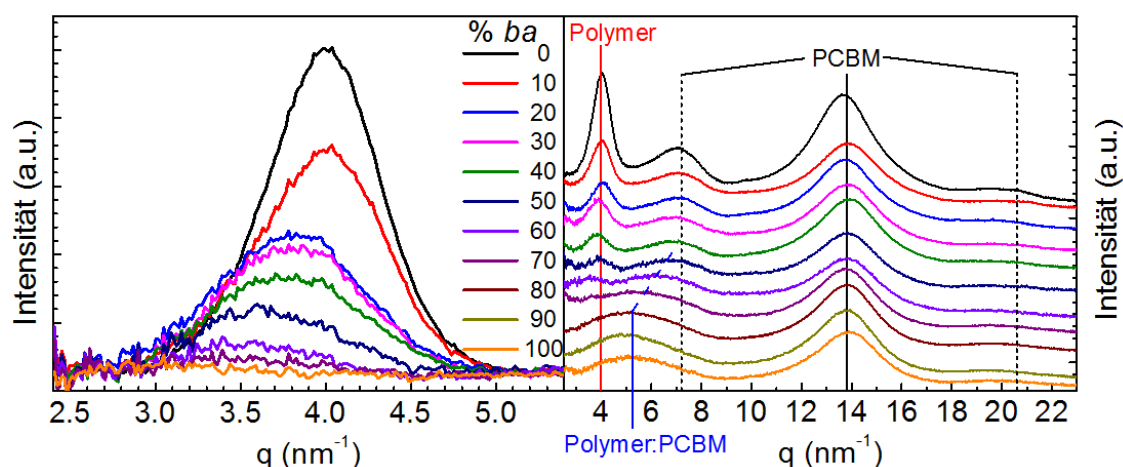


Abbildung 64: Streuintensitäten der Zwischenschichtstapelung (links) des teilkristallinen AnE-PVab und das Gesamtspektrum (rechts) für das Schichtvolumen in Abhängigkeit von der AnE-PVba-Konzentration.

Für die Schichtvolumenspektren wird eine ebenfalls kontinuierliche und lineare Abnahme der Zwischenschichtstreuintensität mit Zugabe des AnE-PVba beobachtet. Wie bereits für die oberflächenempfindlichen Messungen gezeigt, kann auch im Volumen ab 80% AnE-PVba-Konzentration kein Zwischenschichtstreubeitrag des AnE-PVab mehr detektiert werden. Der Grad der Phasenseparation ist wie erwartet am größten für die binäre Mischung AnE-PVab:PCBM. Typische PCBM-Streubeiträge höherer Ordnung sind bis zu ca. 40% AnE-PVba-Konzentration nachweisbar. Wie auch bei den oberflächenempfindlichen Messungen, erscheint auch der Streubeitrag bei etwa 5 nm^{-1} für höhere AnE-PVba-Konzentrationen. Allerdings ist der Hauptstreubeitrag des PCBM nicht weiter verringert. Daher gibt es augenscheinlich keine Anzeichen für eine zunehmende Einlagerung von PCBM-Molekülen in die Polymerphase. Es scheint vielmehr wahrscheinlich, dass das PCBM kleinere Kristallite bildet, die eine Nahordnung mit den gestreckten amorphen AnE-PVba-Ketten eingehen. Das PCBM kann offensichtlich leichter mit den amorphen Polymerketten π -Wechselwirken als die Polymerketten miteinander. Die ab ca. 50% AnE-PVba drastisch abnehmende Streuintensität der Zwischenschichtstapel und die Formation der neuen Mischphase, entspricht genau dem Punkt, vor dem in der Franck-Condon-Analyse die maximale Polymerordnung gefunden wurde.

Um einen zusätzlichen Einblick in die Ordnung an der Polymer:PCBM-Grenzfläche zu bekommen, sollen nun Lumineszenzspektren hinsichtlich der Polymer:PCBM-Grenzflächenrekombination untersucht werden. Prinzipiell sind vier verschiedene Situationen an der Grenzfläche zwischen Polymer und PCBM zu erwarten, je nach Ordnungszustand der einzelnen Phasen. Abbildung 65 stellt den Sachverhalt graphisch dar. Die dazugehörigen Energieniveaus sind ebenfalls gezeigt. Da bei der Elektrolumineszenz die Rekombination freier Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Polymer und PCBM stattfindet, ist die Methode prinzipiell geeignet die energetische Situation an dieser Grenzfläche zu untersuchen.

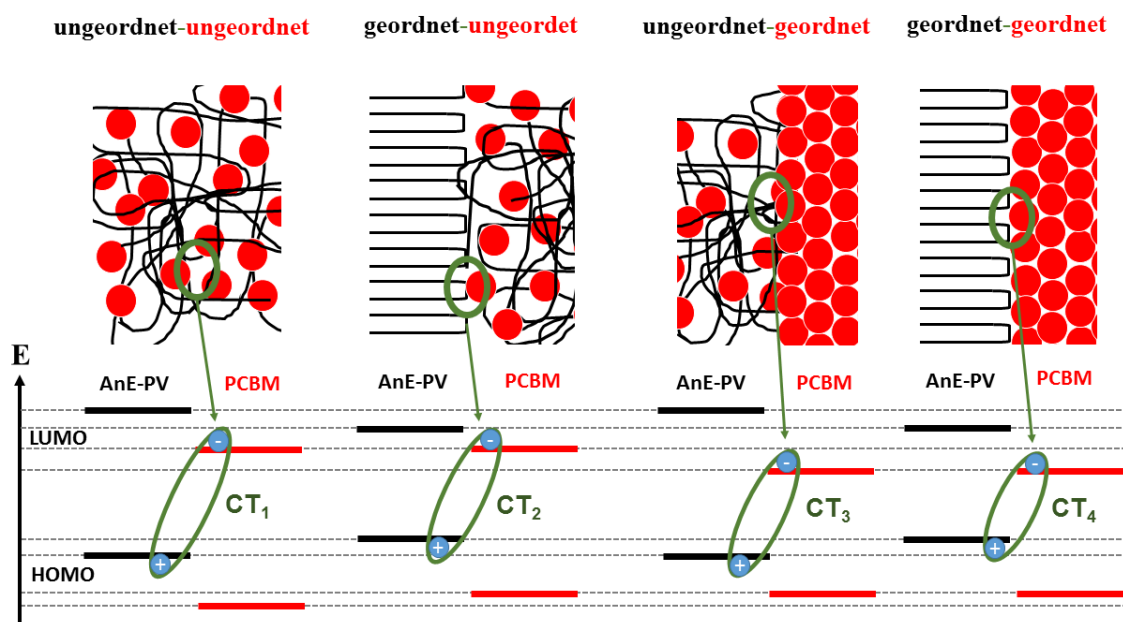


Abbildung 65: Hypothetische Grenzflächen zwischen Polymer und PCBM und zugehörigen Energieniveaus.

Je nach Ordnungsgrad sind unterschiedliche energetische Lagen der HOMO- und LUMO-Niveaus von Polymer und PCBM zu erwarten. Somit ergeben sich an der Grenzfläche vier verschiedene mögliche Ladungstransferübergänge. Der energetisch größte Übergang ist vom ungeordneten Polymer-HOMO zum ungeordneten PCBM-LUMO zu erwarten, CT_1 . Der energetisch niedrigste Übergang wäre vom geordneten Polymer-HOMO zum geordneten PCBM-LUMO zu beobachten, CT_4 . Energetisch zwischen CT_1 und CT_4 befinden sich die zwei Übergänge vom geordneten Polymer-HOMO in das ungeordnete PCBM-LUMO und dem ungeordneten Polymer-HOMO in das geordnete PCBM-LUMO, CT_2 und CT_3 . Welcher der beiden Übergänge energetisch höher liegt, ist jedoch nicht vorhersagbar, sofern nicht die exakten HOMO- und LUMO-

Energien für Polymer und PCBM bekannt sind. Prinzipiell sollten die genannten Ladungstransferübergänge auch in der Photolumineszenz zu beobachten sein. Daher soll zu Beginn nochmals kurz die PL der Polymer:PCBM-Mischfilme diskutiert werden. Abbildung 66 links zeigt hierzu die PL-Spektren normiert auf die Absorption bei der Anregungswellenlänge des Lasers, und rechts normiert auf die Polymeremission. Im Gegensatz zur oben aufgeführten Hypothese (Abbildung 65), wird nur der CT₁-Übergang der vollständig amorphen Phase bei etwa 853 nm beobachtet. Die CT₂, CT₃ und CT₄ Übergänge sind entweder nicht vorhanden, oder die Quantenausbeute für Grenzflächenrekombination ist sehr gering für diese Übergänge. Da die photogenerierten Exzitonen an der Grenzfläche des Heteroübergangs monomolekular gebunden sind und kein äußeres elektrisches Feld anliegt um die Ladungsträger von der Grenzfläche wegzuziehen, sind offenbar keine Übergänge an teilweise geordneten Phasen aktiviert. Auch wenn die Ladungstrennung durch energetische Relaxation in teilweise geordnete Polymer- oder Fullerenodomänen effizienter ist,^{161,37} ist keine Rekombination über diese Grenzfläche zu beobachten. Somit ist die strahlende bimolekulare Rekombination von freien Ladungsträgern nicht in vergleichbarem Ausmaß zu beobachten. Die Gründe dafür sind derzeit noch unklar und bedürfen weiterer Untersuchungen, es ist jedoch sicher, dass die Anregungsbedingungen hier eine große Rolle spielen. Des Weiteren ist aus transienten Absorptionsmessungen bekannt, dass in dem vorliegenden ternären Mischsystem die dominanten Rekombinationsverluste monomolekular erfolgen.¹⁶² Nur für hohe Konzentrationen von amorphen und homogen durchmischten AnE-PV:PCBM-Phasen sind zusätzliche Verluste durch bimolekulare Rekombination zu beobachten.¹⁶²

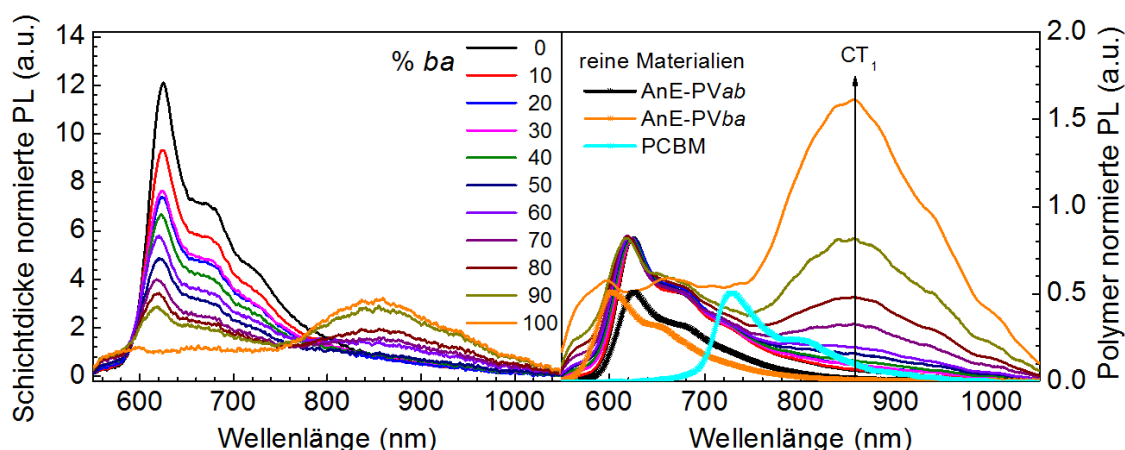


Abbildung 66: Photolumineszenzspektren für verschiedene AnE-PVba-Konzentrationen in den ternären AnE-PVab:AnE-PVba:PCBM-Mischungen, links: normiert auf die Absorption bei der Anregungswellenlänge des Lasers und rechts: normiert auf die Polymeremission.

Um die Rekombinationskanäle zwischen optisch und elektrisch injizierten Ladungsträgern zu unterscheiden, wurden Elektrolumineszenzspektren an Solarzellen gemessen. Abbildung 67 zeigt die Elektrolumineszenzspektren, links wie gemessen und rechts normiert auf den dominanten Ladungstransferübergang. Generell werden drei unterschiedliche Ladungstransferübergänge mit unterschiedlicher Oszillatorstärke, in Abhängigkeit von der Konzentration des AnE-PV ba , beobachtet. Der erste Übergang bei 859 nm (CT-A) kann der vollständig amorphen Grenzfläche zwischen AnE-PV und PCBM zugeschrieben werden, der zweite Übergang bei 942 nm (CT-B) zwischen reiner geordneter PCBM-Phase und ungeordneter mit PCBM durchmischter AnE-PV-Phase, und der dritte Übergang bei 1007 nm (CT-C) entspricht der Grenzfläche zwischen reiner geordneter AnE-PV-Phase und amorpher ungeordneter AnE-PV:PCBM-Mischphase. Der hypothetisch vorhergesagte vierte Übergang der Grenzfläche von reiner geordneter Polymerphase und reiner geordneter PCBM-Phase kann nicht beobachtet werden. Dieser Übergang ist höchst unwahrscheinlich, da die Polymerkristallite immer von einer amorphen Polymerhülle umgeben sind, aufgrund endlicher Polydispersität und damit unterschiedlichen Kettenlängen. Kristallite mit scharfen Kanten lassen sich damit ausschließen.¹⁵⁵ Die amorphe Polymerhülle resultiert somit aus den baumelnden Polymerkettenenden. Dies schließt letztendlich eine scharfe Grenzfläche zwischen geordneter Polymerphase und geordneter PCBM-Phase aus, wie bereits bei der Diskussion der Photolumineszenzspektren geschlussfolgert wurde.

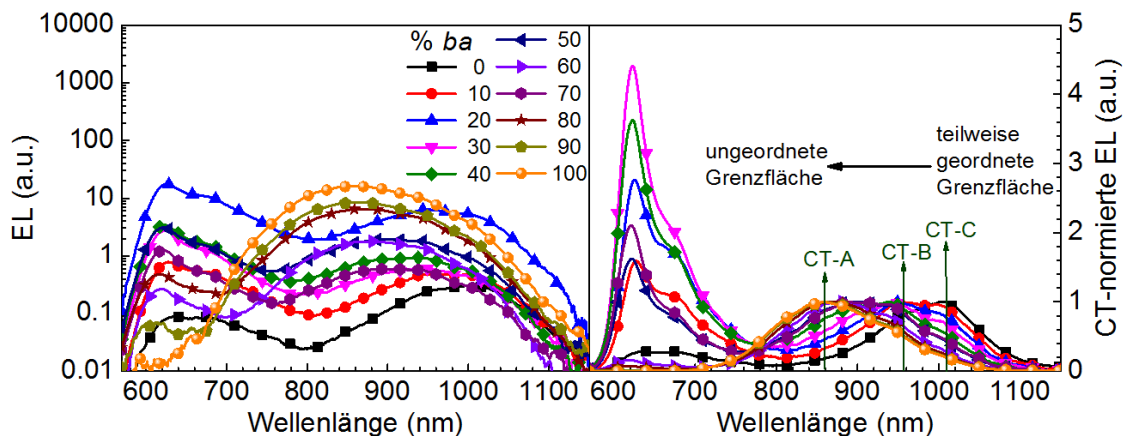


Abbildung 67: Elektrolumineszenzspektren für unterschiedliche AnE-PV ba -Konzentrationen in den ternären AnE-PV ab :AnE-PV ba :PCBM-Mischungen; links: wie gemessen und rechts: normiert auf den dominanten Ladungstransferübergang.

Die Ergebnisse der Elektrolumineszenzmessung bestätigen die Hypothese der unterschiedlichen Ladungstransferrekombinationskanäle an unterschiedlich geordneten Grenzflächen, wie in Abbildung 65 gezeigt. Darüber hinaus ist auch eine stark ausgeprägte Elektrolumineszenz der perkolierenden reinen und teilkristallinen Polymerphasen zu beobachten. Dies deutet, wie bereits bei der Diskussion der Photolumineszenzspektren hervorgehoben, auf die laterale Phasenseparation in der Polymer:PCBM-Mischung hin. Der detektierte CT-A kann CT₁ zugeordnet werden, zeigt jedoch eine Rotverschiebung von 853 nm auf 859 nm, beim Vergleich der Photo- und Elektrolumineszenzspektren. Die vorliegende Rotverschiebung kann mit der längeren Relaxationszeit des Ladungstransferübergangs der ursprünglich freien Ladungsträger, im Vergleich zu den von vornherein gebundenen Exzitonen, erklärt werden.¹⁶³ Dass die Rotverschiebung so gering ist, liegt an der moderaten Strominjektion, die die Ladungsträgerdynamik nicht verfälscht, wie bei einer Strom- bzw. Spannungsüberlast zu erwarten wäre.¹⁶⁴ CT-B muss der Grenzfläche zwischen der amorphen Mischphase und den PCBM-Aggregaten (CT₃) zugeordnet werden, da CT-C eindeutig der Grenzfläche zwischen den Polymeraggregaten und der Mischphase (CT₂) zugewiesen ist. Dies muss so sein, da für die binäre AnE-PVab:PCBM-Mischung der größte Anteil an geordneter Polymerphase vorliegt und somit dieser Übergang am stärksten ausgeprägt ist. Darüber hinaus nimmt die Intensität stetig mit Zugabe des amorphen AnE-PVba, aufgrund der schrumpfenden geordneten Polymerdomänen, ab. Die relative Änderung des Elektrolumineszenzsignals für die einzelnen Ladungstransferübergänge ist in Abbildung 68 dargestellt. Die Entwicklung der Ladungstransferintensitäten entspricht dem vorhergesagten Phasenseparationsverhalten von AnE-PVab, AnE-PVba und PCBM: die relative Änderung deutet auf das Wachsen und Schrumpfen der spezifischen Domänen, und somit auf ihre Zusammensetzung und absolute Größe der Grenzfläche, hin. Für die stärkste Phasenseparation vom PCBM und die höchste Polymerordnung ist der CT₃ von der Grenzfläche zwischen Polymeraggregat und amorpher Mischphase am größten. Mit abnehmender Menge an geordneter PCBM-Phase nimmt auch der CT₃ ab, was analog die Abnahme der absoluten Grenzfläche der zugehörigen Phase widerspiegelt. Simultan erhöht sich der Anteil der amorphen Polymerphase und löst die größeren PCBM-Aggregate auf. Damit erhöht sich die absolute Domänengröße der amorphen AnE-PV:PCBM-Mischphase, und vergrößert gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit des CT₁. Die restriktive Löslichkeit von AnE-PVab mit AnE-PVba und PCBM führt dazu, dass so lange Polymerkristallite vorhanden sind, wie sich AnE-PVab in der Mischung befindet. Deshalb muss CT₂ immer

zu detektieren sein, wenn AnE-PVab anwesend ist. Des Weiteren ist CT₃, genau wie CT₁, für alle Mischungen zu erwarten. Die AFM-Aufnahmen haben bereits gezeigt, dass bis 80% AnE-PVba eine feinkörnige Struktur der kleinen PCBM-Aggregate mit einigen nm Durchmesser vorhanden ist. Ebenso zeigten die GiWAXS-Messungen selbst in der binären AnE-PVba:PCBM-Mischung ein deutliches Streusignal des PCBM. Folglich sind PCBM-Aggregate, und somit der CT₃-Übergang, für alle Mischungen vorhanden.

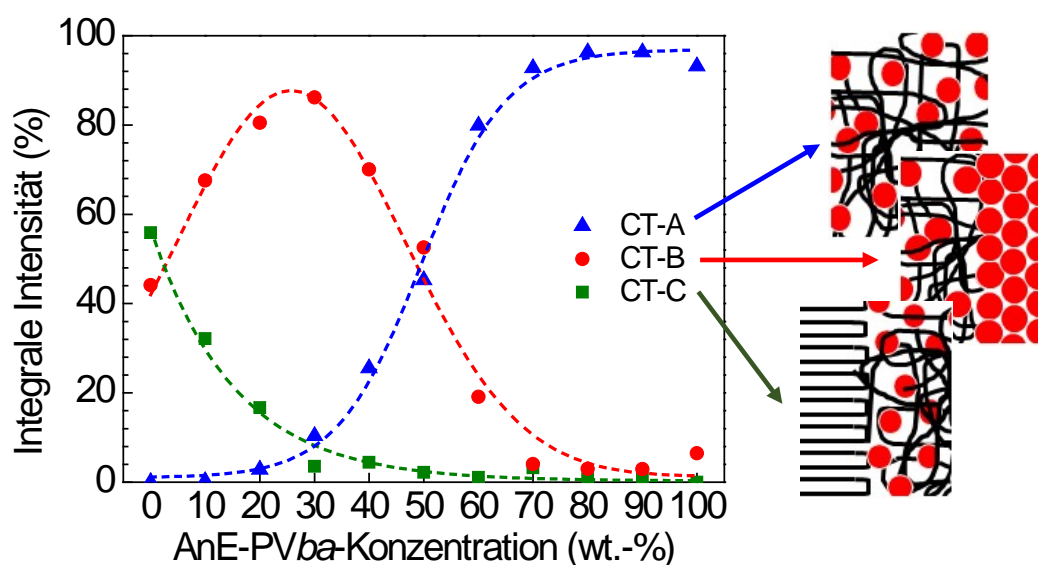


Abbildung 68: Relative integrale Intensitäten für die detektierten Ladungstransferübergänge. Der Multi-Peak-Fit (Gauß/Lorentz-Mix) der CT-Elektrolumineszenz erfolgte an den festen Positionen: 1.24 eV, 1.31 eV und 1.44 eV.

Um die elektronischen Eigenschaften der AnE-PVs, des PCBM und der CT-Zustände näher zu definieren und die Richtigkeit der einzelnen CT-Übergänge zu bestätigen, wurden die optischen Daten der binären AnE-PVab:PCBM- und AnE-PVba:PCBM-Mischfilme analysiert. Hierzu sind die Absorptions- und Elektrolumineszenzspektren der binären AnE-PVab:PCBM- und AnE-PVba:PCBM-Mischfilme als Funktion der Photonenenergie in Abbildung 69 links dargestellt. Die Bandlücken E_g der Polymere wurden den Wendepunkten der Absorptionsspektren entnommen, da es sich hier um Band-Band-Übergänge handelt. Die Bandlücke $E_{g,AnE-PV}$ des amorphen AnE-PVba beträgt demnach 2.19 eV und des teilkristallinen AnE-PVab 2.02 eV. Die Werte sind etwas höher als jene (1.95 eV und 1.80 eV), die in einer früheren Studie mittels spektraler Analyse bestimmten wurden, da dort die spektralen Fußpunkte zur Bestimmung der Bandlücke herangezogen wurden.¹⁰⁷ Die Aggregation des AnE-PVab bewirkt somit

eine Absenkung der Bandlücke um 170 meV gegenüber dem amorphen AnE-PVba. Die CT-Energien wurden den Peakmaximapositionen (keine Band-Band-Übergänge) der jeweiligen Übergänge entnommen (vgl. Abbildung 67). Die CT-Energien liegen bei 1.24 eV, 1.31 eV und 1.44 eV mit abnehmender Grenzflächenordnung.

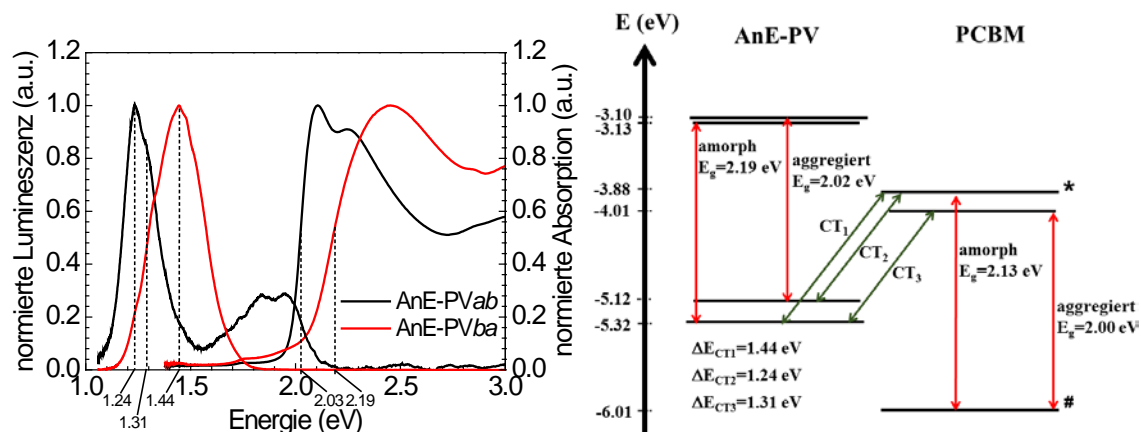


Abbildung 69: Absorptions- und Elektrolumineszenzspektren der binären AnE-PVab:PCBM- und AnE-PVba:PCBM-Mischfilme (links) und das Energieniveauschema der AnE-PVs und des PCBM (rechts).

Das amorphe PCBM-LUMO (-3.88 eV) ist der Mittelwert von 30 unabhängigen zykl voltammetrischen Messungen nach Referenz 94 und dient als Fixpunkt (*) für weitere Berechnungen. Das LUMO der PCBM-Aggregate wird durch Subtraktion von $[\Delta E_{CT1} - \Delta E_{CT3}]$ (Differenz der CT-Energien von geordneter und ungeordneter PCBM-Phase bezüglich des amorphen AnE-PVba) vom amorphen PCBM-LUMO zu -4.01 eV berechnet. Das HOMO-Niveau der amorphen- und der teilkristallinen AnE-PV-Phase wurde durch Subtraktion des ΔE_{CT1} und des ΔE_{CT2} vom amorphen PCBM-LUMO zu -5.32 eV und -5.12 eV bestimmt. Das AnE-PV-HOMO der amorphen Phase (-5.12 eV) liegt nahe dem früher mittels zykl voltammetrischer Messung ermittelten Wert für das AnE-PVba (-5.16 eV).¹⁰⁷ Mit den Werten der optisch ermittelten Bandlücke des amorphen- (2.19 eV) und des teilkristallinen (2.02 eV) AnE-PV-Derivats ergibt sich für das LUMO -3.10 eV bzw. -3.13 eV, und zeigt somit keinen signifikanten Unterschied. Da für das PCBM-HOMO ebenfalls keine Verschiebung durch elektronische Bandlückenmodifikation zu erwarten ist¹⁶⁵, kann das PCBM-HOMO ebenfalls als Fixpunkt (#) angenommen werden. Somit kann die Differenz der Bandlücken von aggregiertem und amorphem PCBM aus den CT-Energien, $\Delta E_{g,PCBM} = [\Delta E_{CT1} - \Delta E_{CT3}]$, zu 130 meV bestimmt werden, und liegt damit im Bereich von 100 ... 200 meV, wie von Jamieson et al. für die Variation der Elektronenaffinität zwischen aggregiertem und amorphem PCBM bereits gezeigt

wurde.³⁷ Die Bandlücke von PCBM-Volumenschichten beträgt etwa 2.0 eV¹⁶⁶⁻¹⁶⁸, und kann auch für PCBM-Aggregate angenommen werden. Mit der ermittelten Differenz der Bandlücke zwischen aggregiertem- und amorphem PCBM liegt die Bandlücke für amorphes PCBM bei etwa 2.13 eV, was einem HOMO von etwa -6.01 eV entspricht. Da alle ermittelten Energien für aggregiertes AnE-PVab und amorphes AnE-PVba sowie PCBM den bereits veröffentlichten Werten entsprechen, ist die Zuordnung der CT-Zustände zu den hypothetisch angenommenen Phasengrenzflächen (vgl. Abbildung 65) als korrekt anzusehen.

Im Folgenden soll schließlich der Einfluss der ternären Mischung und der damit verbundenen Morphologie auf die Solarzeleigenschaften diskutiert werden. Tabelle 3 zeigt hierzu die photovoltaischen Parameter der Schichtdicke optimierten Solarzellen von binären und ternären AnE-PV:PCBM-Mischungen mit variierender Zusammensetzung. In Abbildung 70 sind die photovoltaischen Parameter in Abhängigkeit von der relativen AnE-PVba-Konzentration graphisch dargestellt. Die Änderung des Mischungsverhältnisses zwischen teilkristallinem- und amorphem Polymer im ternären Volumenheterogemisch führte zu einer kontinuierlichen und systematischen Variation aller photovoltaischen Parameter. Die Aktivschichten mit sehr wenig amorphem Polymeranteil wiesen die größten Wirkungsgrade auf, wohingegen der kleinste Wirkungsgrad für die Aktivschicht mit ausschließlich amorpher Polymerphase beobachtet wurde. Das ist in guter Übereinstimmung mit früheren Studien, basierend auf regioregularem und regiozufälligem P3HT.^{105,108}

Tabelle 3: Abhängigkeiten der photovoltaischen Parameter für binäre und ternäre AnE-PV:PCBM-Mischungen. Der Massenanteil des amorphen AnE-PVba (%) in der Polymerphase ist in der linken Spalte aufgeführt.

<i>ba</i> (%)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm²)	<i>V_{oc}</i> (mV)	<i>FF</i> (%)	<i>η</i> (%)	<i>R_s</i> (Ω)	<i>R_p</i> (kΩ)
0	7.2	768	69.3	3.9	6.8	5.0
10	7.2	802	69.6	4.0	6.8	3.2
20	6.8	824	65.6	3.7	8.4	4.0
30	6.2	826	63.2	3.3	8.7	3.0
40	6.0	854	60.6	3.1	10.0	2.1
50	5.7	865	55.4	2.8	12.4	2.2
60	4.5	843	53.5	2.0	7.1	1.9
70	4.6	818	40.2	1.5	13.5	1.0
80	3.9	761	34.5	1.0	16.6	0.8

90	3.0	645	30.4	0.6	22.5	0.6
100	2.2	612	29.0	0.4	29.9	0.8

Beide Polymere weisen vergleichsweise niedrige offene Klemmspannungen (V_{OC}) in den binären Mischungen auf. Die offene Klemmspannung der ternären Mischung steigt progressiv mit der Konzentration des amorphen AnE-PV**ba** bis zu 50 wt.-% und verringert sich anschließend wieder bei höheren Konzentrationen von AnE-PV**ba**, was auf verstärkte Verluste durch Rekombination zurückzuführen ist.¹⁶⁹

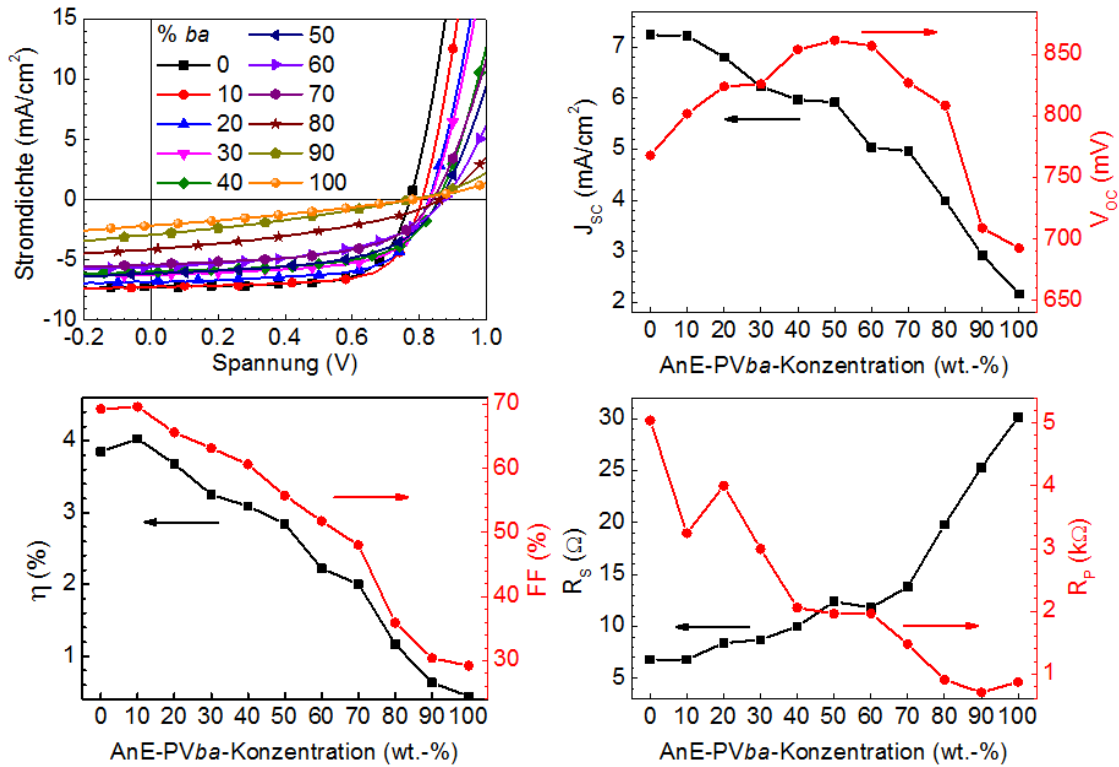


Abbildung 70: J-V-Kennlinien und Abhängigkeit der photovoltaischen Parameter (J_{SC} , V_{OC} , FF , η , R_S , R_P) der Solarzellen aus binären und ternären AnE-PV:PCBM-Mischfilmen. Die Parameter sind über die Konzentration des amorphen AnE-PV**ba** in der Polymerphase des Volumenheterogemisches aufgetragen.

Interessanterweise liegt der größte Füllfaktor und der insgesamt größte Wirkungsgrad der Solarzellen bei der Mischung, die 10 wt.-% des amorphen AnE-PV**ba** enthält. Diese relative Leistungssteigerung für die ternäre Mischung ist durch den ähnlichen Kurzschlussstrom bei gleichzeitig höherer offener Klemmspannung und höheren Füllfaktor begründet, im Vergleich zum binären Volumenheterogemisch aus ausschließlich teilkristallinem AnE-PV**ab** mit PCBM. Bei größeren Konzentrationen des AnE-PV**ba** nehmen der Füllfaktor und der Kurzschlussstrom stetig ab. Der reduzierte Füllfaktor,

Wirkungsgrad und Kurzschlussstrom bei AnE-PV ba -Konzentrationen über 10 wt.-% stehen in gutem Einklang mit den steigenden Rekombinationsverlusten, nachweislich durch das ausgesprochen stark wachsende relative CT-PL-Signal der homogenen Polymer:PCBM-Mischphase (vgl. Abbildung 66 rechts).¹¹⁴ Die mittels Strukturuntersuchung (AFM und GiWAXS) und Photolumineszenzmessung nachgewiesene Abnahme der grobkörnigen, phasenseparierten und teilkristallinen Polymerdomänen führt zu einer Abnahme der Lochperkolation und erklärt somit die steigenden Rekombinationsverluste.⁷⁶ Die Reduzierung des Ladungsträgertransports mit zunehmendem Anteil an amorphen AnE-PV ba spiegelt sich ebenfalls in der stetigen Zunahme des Serienwiderstandes über den gesamten Konzentrationsbereich wider. Andererseits verringert sich der Parallelwiderstand stark mit zunehmender AnE-PV ba -Konzentration. Hinzu kommt, dass für sehr hohe AnE-PV ba -Konzentrationen die optimalen Schichtdicken vergleichsweise gering waren (weniger als 60 nm), so dass angesichts der sehr geringen Parallelwiderstände lokale Kurzschlüsse nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Zum Vergleich der Kurzschlussstromdichten und der Verlässlichkeit der J-V-Messungen, wurden die EQE-Spektren der Solarzellen gemessen und sind in Abbildung 71 dargestellt. Die EQE-Spektren der untersuchten binären und ternären AnE-PV:PCBM-Mischsysteme wurden unter Hintergrundbeleuchtung mit der Intensität einer Sonne durchgeführt um vergleichbare Vorraussetzungen wie bei der J-V-Messung zu simulieren. Die gemessene EQE ist in guter quantitativer Übereinstimmung mit den beobachteten Kurzschlussstromdichten der J-V-Messungen.

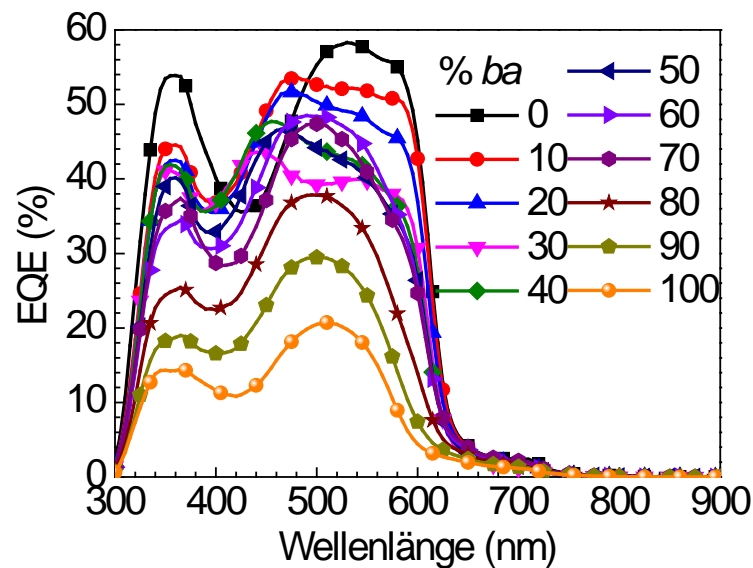


Abbildung 71: EQE-Spektren der schichtdickenoptimierten Solarzellen unter Hintergrundbeleuchtung von ca. einer Sonne Lichtintensität.

Die binäre AnE-PVab:PCBM-Mischung weist die größte EQE sowohl für den Polymer- als auch den PCBM-Beitrag zum Spektrum auf. Durch Zugabe des amorphen AnE-PVba verringert sich die EQE kontinuierlich, es taucht aber ein zusätzlicher Beitrag zwischen 420 nm und 480 nm auf. Dies könnte, zumindest teilweise, der blauverschobenen Absorption des amorphen Polymeranteils zugeschrieben werden. Für die AnE-PVba-Konzentration von 10 wt.-% führt dieser zusätzliche Beitrag zu einem nahezu quantitativen Ausgleich der relativen Verluste von 10% in den Polymer- und PCBM-Beiträgen der EQE, verglichen mit der binären AnE-PVab:PCBM-Mischung. Die weitere Erhöhung der AnE-PVba-Konzentration führt jedoch folglich zu einer stetigen Abnahme der Gesamt-EQE, wie bereits bei den durch die J-V-Messungen erhaltenen Kurzschlussströmen beobachtet. Interessanterweise führt die Beimischung von nur 10% des amorphen ungeordneten AnE-PVba insgesamt zu einer Erhöhung des Wirkungsgrades. Der dadurch erhöhte Volumenanteil der amorphen und homogen durchmischten AnE-PV:PCBM-Phase, welche sich zwischen den reinen teilkristallinen Phasen der geordneten AnE-PVab- und PCBM-Aggregate befindet, führt zu einer Rekombinationsbarriere zwischen den in die kristallinen Phasen relaxierten freien Ladungsträger und führt damit zu einer Erhöhung der offenen Klemmspannung und des Füllfaktors.^{33,38,39,154}

3.4.4 Teilzusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die ternäre Mischung von einem amorphen und einem teilkristallinen Polymer mit PCBM sehr gut geeignet ist, die strukturelle polymere Ordnung und Phasentrennung zwischen Polymer und PCBM zu steuern. Die Volumenheteroübergangsmorphologie wurde graduell hinsichtlich der Domänengrößen, Phasenseparation und strukturellen Ordnung variiert. Es konnte das Dreiphasensystem aus reinen und hochgeordneten Polymerdomänen, reinen PCBM-Domänen und homogen durchmischten amorphen Polymer:PCBM-Domänen beliebig eingestellt werden. Es wurde gezeigt, dass die spektrale Verschiebung der Ladungstransferemission in der Elektrolumineszenzspektroskopie auf strukturelle Änderungen an den Grenzflächen der einzelnen Domänen basiert. Im Gegensatz dazu zeigte die Photolumineszenzspektroskopie nur einen einzigen CT-Übergang der amorphen ungeordneten Polymer:PCBM-Mischphase. Diese Beobachtung wurde auf die unterschiedliche Herkunft der Rekombinationskanäle zurückgeführt, der entweder die freien Ladungsträger in der Elektrolumineszenzspektro-

skopie oder an der Grenzfläche gebundene Elektron-Loch-Paare in der Photolumineszenzspektroskopie zugrunde lagen. Letztendlich konnte gezeigt werden, dass die Beimischung kleiner Mengen von amorphen AnE-PV*ba* zum hochgeordneten AnE-PV*ab* zu einer vorteilhaften Volumenheteromorphologie in der Solarzelle führte. Diese konnte auf geordnete loch- und elektronenleitende Phasen sowie eine innig durchmischte amorphe AnE-PV:PCBM-Phase zurückgeführt werden. Im Allgemeinen konnte eine starke Abhängigkeit der photovoltaischen Parameter vom Mischungsverhältnis des geordneten und amorphen Polymers und damit der Volumenmorphologie nachgewiesen werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie im Detail die Morphologie in Polymer-Fulleren-Heteroübergangssolarzellen durch die Fullerenderivatisierung, die Lösungskonzentration und das Polymer:Fulleren-Mischungsverhältnis als auch das Polymer:Polymer-Mischungsverhältnis in der ternären Mischung mit PCBM gezielt manipuliert werden kann und einen wesentlichen Einfluss auf die photovoltaischen Eigenschaften hat. Mittels feinskalierter Parametervariationen konnten sehr systematische Variationen in der Morphologie induziert werden. Dies ermöglichte eine gezielte, optimierte Proportionierung eines Dreiphasensystems aus aggregierten Polymerphasen und aggregierten Fullerenphasen für den Ladungstransport sowie einer homogenen Polymer:Fulleren-Mischphase zur freien Ladungsträgergeneration.

Die vorgestellten Methoden zur qualitativen und quantitativen Beschreibung der polymeren Ordnung sowie der Phasenseparation des Polymers vom Fullerenderivat ermöglichen tiefere Einblicke in die Volumenmorphologie. Die quantitative Analyse von Absorptions-, Photo- und Elektrolumineszenzspektren hat sich hier als besonders einfach zu handhabende Methode erwiesen. Mit der Unterstützung von GiWAXS- und AFM-Messungen ist es möglich, eine sehr genaue Vorstellung von der dreidimensionalen Schichtmorphologie zu erhalten. Insbesondere die Elektrolumineszenzspektroskopie ermöglichte erstmalig einen tieferen Einblick in die Nanomorphologie an den Grenzflächen zwischen geordneten Polymer- und Fullerenomänen sowie ungeordneten Polymer:Fulleren-Mischphasen. Letztendlich konnten in Verbindung mit J-V- und EQE-Messungen die Einflüsse der Morphologie auf die Solarzeleigenschaften abgeleitet werden und die eingangs vorgestellte optimale Morphologie aus wohldimensionierten reinen geordneten Ladungstransportphasen sowie ungeordneten homogenen Mischphasen als Rekombinationsbarriere und Generationsschicht für freie Ladungsträger nachgewiesen werden. Der vorgestellte kombinierte Ansatz zur Morphologiebeschreibung ist bislang einzigartig und ermöglicht, abgesehen von den GiWAXS-Messungen, in Zukunft eine einfache und schnelle Analyse der Aktivschichtmorphologie. Alles in Allem stellt diese Arbeit einen grundlegenden Einblick in das tiefere Verständnis der Beziehung zwischen den Struktureigenschaften der photoaktiven Schicht und der Solarzellfunktion dar.

Ausblick

Zukünftige Untersuchungen sollten noch stärker in die fein skalierte Morphologiesteuerung gehen. Hier sei insbesondere die quartäre Mischung aus einem aggregierten Polymer I und einem aggregierten Fullerenderivat I zur Ausbildung reiner Transportphasen und einer amorphen Mischphase aus Polymer II und Fullerenderivat II zur Verbesserung der offenen Klemmspannung und Ladungsträgergeneration genannt. Hierbei sollten auch die Mischungsverhältnisse der Komponenten für die Transportphasen als auch der Mischphase variiert werden, um die Domänengrößen der einzelnen Phasen noch genauer zu steuern. Des Weiteren ist bereits geplant, mittels neuartiger AnE-PV-Copolymere mit differenzierterer Seitenkettenmodifikation eine noch bessere Kontrolle zur Selbstaggregation in Lösung sowie Ausbildung einer amorphen Mischphase in der Aktivschicht zu ermöglichen. Darüber hinaus sollten zusätzliche Methoden den kombinatorischen Methodenansatz erweitern. Hier sollen insbesondere Ladungsträgermobilitäts- und Exzitonendiffusionsmessungen einen weiteren Beitrag zur Charakterisierung der polymeren Ordnung leisten. Erste transiente Absorptions- und pump-push-photocurrent-Messungen sowie resonant Soft X-ray Scattering wurden bereits an ausgewählten Proben durchgeführt und sollen in Zukunft verstärkt zum Einsatz kommen, um zu noch tieferen Einblicken in die Morphologie des gesamten Volumenheteroübergangs zu gelangen.

5. Literaturverzeichnis

- 1 M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Progress in
Photovoltaics: Research and Applications **22**, 701 (2014).
- 2 [http://www.gtai.de/GTAI/Content/EN/Invest/_SharedDocs/Downloads/GTAI/
Brochures/Industries/germany-lead-market-for-energy-storage-fuel-cell-
systems-en.pdf](http://www.gtai.de/GTAI/Content/EN/Invest/_SharedDocs/Downloads/GTAI/Brochures/Industries/germany-lead-market-for-energy-storage-fuel-cell-systems-en.pdf).
- 3 P. Kumar and S. Chand, Progress in Photovoltaics **20**, 377 (2012).
- 4 G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, Nature Photonics **6**, 153 (2012).
- 5 W. Yanmin, Journal of Solar Energy Engineering **134**, 011017 (9 pp.) (2012).
- 6 www.neubers.de.
- 7 T. T. Larsen-Olsen, F. Machui, B. Lechene, S. Berny, D. Angmo, R.
Soslashedergaard, N. Blouin, W. Mitchell, S. Tierney, T. Cull, P. Tiwana, F.
Meyer, M. Carrasco-Orozco, A. Scheel, W. Loumlvenich, R. de Bettignies, C. J.
Brabec, and F. C. Krebs, Advanced Energy Materials **2**, 1091 (2012).
- 8 F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup, Journal of Materials Chemistry **19**,
5442 (2009).
- 9 F. C. Krebs, M. Jorgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen,
J. Fyenbo, K. Larsen, and J. Kristensen, Solar Energy Materials and Solar Cells
93, 422 (2009).
- 10 G.-M. Ng, E. L. Kietzke, T. Kietzke, L.-W. Tan, P.-K. Liew, and F. Zhu,
Applied Physics Letters **90** (2007).
- 11 T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, H. Azimi, A. Seemann, K. Forberich, J.
Hauch, M. Scharber, K. Hingerl, and C. J. Brabec, Advanced Functional
Materials **20**, 1592 (2010).
- 12 D. Han, H. Kim, S. Lee, M. Seo, and S. Yoo, Optics Express **18**, A513 (2010).
- 13 S. E. Shaheen, D. S. Ginley, and G. E. Jabbour, Mrs Bulletin **30**, 10 (2005).
- 14 E. Ahlswede, W. Muehleisen, M. W. b. M. Wahi, J. Hanisch, and M. Powalla,
Applied Physics Letters **92** (2008).
- 15 S.-I. Na, B.-K. Yu, S.-S. Kim, D. Vak, T.-S. Kim, J.-S. Yeo, and D.-Y. Kim,
Solar Energy Materials and Solar Cells **94**, 1333 (2010).
- 16 T. D. Nielsen, C. Cruickshank, S. Foged, J. Thorsen, and F. C. Krebs, Solar
Energy Materials and Solar Cells **94**, 1553 (2010).
- 17 N. Espinosa, M. Hosel, D. Angmo, and F. C. Krebs, Energy & Environmental
Science **5**, 5117 (2012).
- 18 N. Espinosa, R. Garcia-Valverde, and F. C. Krebs, Energy & Environmental
Science **4**, 1547 (2011).
- 19 N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, Science **258**, 1474
(1992).
- 20 G. Yu and A. J. Heeger, Journal of Applied Physics **78**, 4510 (1995).
- 21 D. Gendron and M. Leclerc, Energy & Environmental Science **4**, 1225.
- 22 P. M. Beaujuge and J. M. J. Frechet, Journal of the American Chemical Society
133, 20009 (2011).
- 23 H. X. Zhou, L. Q. Yang, and W. You, Macromolecules **45**, 607 (2012).
- 24 F. B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L. M. Popescu, W. J. H. Verhees, J. M.
Kroon, and J. C. Hummelen, Organic Letters **9**, 551 (2007).
- 25 P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E.
Goryochov, A. S. Peregudov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci,
and V. F. Razumov, Advanced Functional Materials **19**, 779 (2009).
- 26 Y. J. He and Y. F. Li, Physical Chemistry Chemical Physics **13**, 1970.

- 27 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science* **270**, 1789 (1995).
- 28 E. Moons, *Journal of Physics-Condensed Matter* **14**, 12235 (2002).
- 29 H. Hoppe and N. S. Sariciftci, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 45 (2006).
- 30 D. Herrmann, S. Niesar, C. Scharsich, A. Kohler, M. Stutzmann, and E. Riedle, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 18220 (2011).
- 31 W. Zhang, R. Hu, D. Li, M.-M. Huo, X.-C. Ai, and J.-P. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 4298 (2012).
- 32 C. Schwarz, H. Bassler, I. Bauer, J. M. Koenen, E. Preis, U. Scherf, and A. Kohler, *Advanced Materials* **24**, 922 (2012).
- 33 F. C. Jamieson, E. B. Domingo, T. McCarthy-Ward, M. Heeney, N. Stingelin, and J. R. Durrant, *Chemical Science* **3** (2012).
- 34 I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. M. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, *Nature Materials* **5**, 328 (2006).
- 35 H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, *Nature* **401**, 685 (1999).
- 36 A. R. Aiyar, J. I. Hong, and E. Reichmanis, *Chemistry of Materials* **24**, 2845 (2012).
- 37 F. C. Jamieson, E. B. Domingo, T. McCarthy-Ward, M. Heeney, N. Stingelin, and J. R. Durrant, *Chemical Science* **3**, 485 (2012).
- 38 B. M. Savoie, A. Rao, A. A. Bakulin, S. Gelinas, B. Movaghar, R. H. Friend, T. J. Marks, and M. A. Ratner, *Journal of the American Chemical Society* **136**, 2876 (2014).
- 39 S. Gelinas, A. Rao, A. Kumar, S. L. Smith, A. W. Chin, J. Clark, T. S. van der Poll, G. C. Bazan, and R. H. Friend, *Science* **343**, 512 (2014).
- 40 A. J. Moulé and K. Meerholz, *Advanced Functional Materials* **19**, 3028 (2009).
- 41 M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, and J. D. Wuest, *Chemical Reviews* (2013).
- 42 N. D. Treat and M. L. Chabinyc, *Annual Review of Physical Chemistry* **65**, 59 (2014).
- 43 C. M. Hansen and A. L. Smith, *Carbon* **42**, 1591 (2004).
- 44 F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, and C. J. Brabec, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **100**, 138 (2012).
- 45 G. De Luca, E. Treossi, A. Liscio, J. M. Mativetsky, L. M. Scolaro, V. Palermo, and P. Samori, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 2493 (2010).
- 46 S. Huttner, M. Sommer, A. Chiche, G. Krausch, U. Steiner, and M. Thelakkat, *Soft Matter* **5**, 4206 (2009).
- 47 E. Verploegen, R. Mondal, C. J. Bettinger, S. Sok, M. F. Toney, and Z. Bao, *Advanced Functional Materials* **20**, 3519 (2010).
- 48 T. Erb, U. Zhokhavets, H. Hoppe, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, and O. Ambacher, *Thin Solid Films* **511**, 483 (2006).
- 49 U. Zhokhavets, T. Erb, H. Hoppe, G. Gobsch, and N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films* **496**, 679 (2006).
- 50 M. Campoy-Quiles, T. Ferenczi, T. Agostinelli, P. G. Etchegoin, Y. Kim, T. D. Anthopoulos, P. N. Stavrinou, D. D. Bradley, and J. Nelson, *Nature materials* **7**, 158 (2008).
- 51 J. Jo, S.-S. Kim, S.-I. Na, B.-K. Yu, and D.-Y. Kim, *Advanced Functional Materials* **19**, 866 (2009).

52 N. Kiriy, E. Jahne, H. J. Adler, M. Schneider, A. Kiriy, G. Gorodyska, S. Minko,
D. Jehnichen, P. Simon, A. A. Fokin, and M. Stamm, *Nano Letters* **3**, 707
(2003).

53 A. J. Moule and K. Meerholz, *Advanced Materials* **20**, 240 (2008).

54 S. Berson, R. De Bettignies, S. Bailly, and S. Guillerez, *Advanced Functional
Materials* **17**, 1377 (2007).

55 M. Campoy-Quiles, Y. Kanai, A. El-Basaty, H. Sakai, and H. Murata, *Organic
Electronics* **10** (2009).

56 F. Machui, S. Rathgeber, N. Li, T. Ameri, and C. J. Brabec, *Journal of Materials
Chemistry* **22**, 15570 (2012).

57 P. P. Khlyabich, B. Burkhart, and B. C. Thompson, *Journal of the American
Chemical Society* **134**, 9074 (2012).

58 J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook* (Wiley,
1999).

59 K. K. N. Simon M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons,
2006).

60 M. Knupfer, *Applied Physics A* **77**, 623 (2003).

61 M. A. Green, *AIP Advances* **3** (2013).

62 R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **43**, 679 (1965).

63 M. Buhl and A. Hirsch, *Chemical Reviews* **101**, 1153 (2001).

64 M. Schubert, B. A. Collins, H. Mangold, I. A. Howard, W. Schindler, K.
Vandewal, S. Roland, J. Behrends, F. Kraffert, R. Steyrlleuthner, Z. Chen, K.
Fostiropoulos, R. Bittl, A. Salleo, A. Facchetti, F. Laquai, H. W. Ade, and D.
Neher, *Advanced Functional Materials* **24**, 4068 (2014).

65 M. R. Pederson and A. A. Quong, *Physical Review B* **46**, 13584 (1992).

66 C. F. N. Marchiori and M. Koehler, *Synthetic Metals* **160**, 643 (2010).

67 R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, and D. C. Lorents, *The Journal of Physical
Chemistry* **97**, 3379 (1993).

68 R. A. J. Janssen and J. Nelson, *Advanced Materials* **25**, 1847 (2013).

69 L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, R. Ramaker, and P. W. M. Blom, *Applied
Physics Letters* **86**, 123509 (2005).

70 W. Shockley and W. T. Read, *Physical Review* **87**, 835 (1952).

71 C. Wagner, *Physik.Zeitschr.*XXXII (1931).

72 T. Kirchartz and U. Rau, *physica status solidi (a)* **205**, 2737 (2008).

73 R. Rösch, Dissertation Thesis, Technische Universität Ilmenau, 2013.

74 A. da Rosa, in *Fundamentals of Renewable Energy Processes (Third Edition)*,
edited by A. d. Rosa (Academic Press, Boston, 2013), p. 591.

75 P. Peumans, S. Uchida, and S. R. Forrest, *Nature* **425**, 158 (2003).

76 C. Kastner, D. K. Susarova, R. Jadhav, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, S.
Rathgeber, P. A. Troshin, and H. Hoppe, *Journal of Materials Chemistry* **22**,
15987 (2012).

77 R. Osterbacka, C. P. An, X. M. Jiang, and Z. V. Vardeny, *Science* **287**, 839
(2000).

78 S. R. Amrutha and M. Jayakannan, *The Journal of Physical Chemistry B* **112**,
1119 (2008).

79 S. John, 1st Ed., Prentice-Hall, Inc., New York., 376 (1938).

80 VW-Spektroskopie.

81 www.freesbi.ch/media/images/figures/afm_invertedmicroscope_schema.png.

82 [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0f/AFM_%28used%29_
cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope%2C_magnification_1000x.GIF](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0f/AFM_%28used%29_cantilever_in_Scanning_Electron_Microscope%2C_magnification_1000x.GIF).

83 http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/96/Afm_artifact.svg/

512px-Afm_artifact.svg.png.

- 84 http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/71/Afm_artifact2.png.
- 85 T. Erb, S. Raleva, U. Zhokhavets, G. Gobsch, B. Stuhn, M. Spode, and O.
Ambacher, *Thin Solid Films* **450**, 97 (2004).
- 86 T. Erb, U. Zhokhavets, G. Gobsch, S. Raleva, B. Stuhn, P. Schilinsky, C.
Waldauf, and C. J. Brabec, *Advanced Functional Materials* **15**, 1193 (2005).
- 87 U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, and O. Ambacher, *Chemical
Physics Letters* **418**, 347 (2006).
- 88 J. Perlich, J. Rubeck, S. Botta, R. Gehrke, S. V. Roth, M. A. Ruderer, S. M.
Prans, M. Rawolle, Q. Zhong, V. Körstgens, and P. Müller-Buschbaum, *Review
of Scientific Instruments* **81** (2010).
- 89 S. Rathgeber, J. Perlich, F. Kühnlenz, S. Türk, D. A. M. Egbe, H. Hoppe, and R.
Gehrke, *Polymer* **52**, 3819 (2011).
- 90 J. A. Renz, P. A. Troshin, G. Gobsch, V. F. Razumov, and H. Hoppe, *Physica
Status Solidi-Rapid Research Letters* **2**, 263 (2008).
- 91 P. A. Troshin, H. Hoppe, A. S. Peregudov, M. Egginger, S. Shokhovets, G.
Gobsch, N. S. Sariciftci, and V. F. Razumov, *Chemsuschem* **4**, 119 (2011).
- 92 D. K. Susarova, E. A. Khakina, P. A. Troshin, A. E. Goryachev, N. S. Sariciftci,
V. F. Razumov, and D. A. M. Egbe, *Journal of Materials Chemistry* **21**, 2356
(2011).
- 93 S. S. v. Bavel, E. Sourty, G. d. With, and J. Loos, *Nano Letters* **9**, 507 (2008).
- 94 B. W. Larson, J. B. Whitaker, X.-B. Wang, A. A. Popov, G. Rumbles, N.
Kopidakis, S. H. Strauss, and O. V. Boltalina, *The Journal of Physical
Chemistry C* **117**, 14958 (2013).
- 95 H. B. Michaelson, *Journal of Applied Physics* **48**, 4729 (1977).
- 96 H. Hoppe, M. Niggemann, C. Winder, J. Kraut, R. Hiesgen, A. Hinsch, D.
Meissner, and N. S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* **14**, 1005 (2004).
- 97 S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, and G. E. Jabbour, *Applied
Physics Letters* **79**, 2996 (2001).
- 98 H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaeffler, A. Hinsch,
M. C. Lux-Steiner, and N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films* **511–512**, 587 (2006).
- 99 J. W. Kiel, B. J. Kirby, C. F. Majkrzak, B. B. Maranville, and M. E. Mackay,
Soft Matter **6**, 641 (2010).
- 100 Y. Vaynzof, D. Kabra, L. Zhao, L. L. Chua, U. Steiner, and R. H. Friend, *ACS
Nano* **5**, 329 (2010).
- 101 S. S. van Bavel, M. Bärenklau, G. de With, H. Hoppe, and J. Loos, *Advanced
Functional Materials* **20**, 1458 (2010).
- 102 S. Engmann, V. Turkovic, H. Hoppe, and G. Gobsch, *Synthetic Metals* **161**,
2540 (2012).
- 103 S. Engmann, V. Turkovic, H. Hoppe, and G. Gobsch, *Journal of Physical
Chemistry C* **117**, 25205 (2013).
- 104 S. Engmann, C. R. Singh, V. Turkovic, H. Hoppe, and G. Gobsch, *Advanced
Energy Materials* **3**, 1463 (2013).
- 105 D. A. M. Egbe, S. Türk, S. Rathgeber, F. Kühnlenz, R. Jadhav, A. Wild, E.
Birckner, G. Adam, A. Pivrikas, V. Cimrova, G. Knor, N. S. Sariciftci, and H.
Hoppe, *Macromolecules* **43**, 1261 (2010).
- 106 N. C. Cates, R. Gysel, Z. Beiley, C. E. Miller, M. F. Toney, M. Heeney, I.
McCulloch, and M. D. McGehee, *Nano Letters* **9**, 4153 (2009).
- 107 D. A. M. Egbe, S. Türk, S. Rathgeber, F. Kühnlenz, R. Jadhav, A. Wild, E.
Birckner, G. Adam, A. Pivrikas, V. Cimrova, G. n. Knör, N. S. Sariciftci, and H.
Hoppe, *Macromolecules* **43**, 1261 (2010).

- 108 R. Jadhav, S. Tuerk, F. Kuehnlenz, V. Cimrova, S. Rathgeber, D. A. M. Egbe,
and H. Hoppe, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **206**,
2695 (2009).
- 109 D. A. M. Egbe, G. Adam, A. Pivrikas, A. M. Ramil, E. Birckner, V. Cimrova, H.
Hoppe, and N. S. Sariciftci, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 9726 (2010).
- 110 C. Kastner, B. Muhsin, A. Wild, D. A. M. Egbe, S. Rathgeber, and H. Hoppe,
Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **51**, 868 (2013).
- 111 C. Kastner, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, and H. Hoppe, *Journal of Polymer
Science Part B-Polymer Physics* **50**, 1562 (2012).
- 112 L. Q. Yang, H. X. Zhou, and W. You, *Journal of Physical Chemistry C* **114**,
16793 (2010).
- 113 M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Journal of the
American Chemical Society* **131**, 9281 (2009).
- 114 M. Hallermann, I. Kriegel, E. Da Como, J. M. Berger, E. von Hauff, and J.
Feldmann, *Advanced Functional Materials* **19**, 3662 (2009).
- 115 F. Liu, Y. Gu, J. W. Jung, W. H. Jo, and T. P. Russell, *Journal of Polymer
Science Part B-Polymer Physics* **50**, 1018 (2012).
- 116 S.-S. Sun, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **79**, 257 (2003).
- 117 S. M. Lindner and M. Thelakkat, *Macromolecules* **37**, 8832 (2004).
- 118 F. Padinger, R. S. Rittberger, and N. S. Sariciftci, *Advanced Functional
Materials* **13**, 85 (2003).
- 119 W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, *Advanced Functional
Materials* **15**, 1617 (2005).
- 120 G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang,
Nature Materials **4**, 864 (2005).
- 121 X. N. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M.
Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen, *Nano Letters* **5**, 579 (2005).
- 122 W. Y. Huang, P. T. Huang, Y. K. Han, C. C. Lee, T. L. Hsieh, and M. Y. Chang,
Macromolecules **41**, 7485 (2008).
- 123 S. Y. Sun, T. Salim, L. H. Wong, Y. L. Foo, F. Boey, and Y. M. Lam, *Journal of
Materials Chemistry* **21**, 377 (2011).
- 124 M. J. Sobkowicz, R. L. Jones, R. J. Kline, and D. M. DeLongchamp,
Macromolecules **45**, 1046 (2012).
- 125 H. Yan, Y. Yan, Z. Yu, and Z. Wei, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 3257
(2011).
- 126 K. Vakhshouri, D. R. Kozub, C. Wang, A. Salleo, and E. D. Gomez, *Phys Rev
Lett* **108**, 026601 (2012).
- 127 F. C. Chen, H. C. Tseng, and C. J. Ko, *Applied Physics Letters* **92**, 3 (2008).
- 128 J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C.
Bazan, and A. J. Heeger, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 3619
(2008).
- 129 Y. Yao, J. Hou, Z. Xu, G. Li, and Y. Yang, *Advanced Functional Materials* **18**,
1783 (2008).
- 130 C. Kastner, S. Rathgeber, D. A. M. Egbe, and H. Hoppe, *Journal of Materials
Chemistry A* **1**, 3961 (2013).
- 131 T.-Q. Nguyen, V. Doan, and B. J. Schwartz, *The Journal of Chemical Physics*
110, 4068 (1999).
- 132 J. Clark, J. F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, and C. Silva, *Applied Physics
Letters* **94** (2009).
- 133 H. Yamagata and F. C. Spano, *Journal of Chemical Physics* **137** (2012).

- 134 F. C. Spano, J. Clark, C. Silva, and R. H. Friend, *Journal of Chemical Physics* **130** (2009).
- 135 D. Baeriswyl, D. Campbell, and S. Mazumdar, in *Conjugated Conducting Polymers; Vol. 102*, edited by H. Kiess (Springer Berlin Heidelberg, 1992), p. 7.
- 136 K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *Journal of Physics-Condensed Matter* **5**, 7155 (1993).
- 137 R. Hoofman, M. P. de Haas, L. D. A. Siebbeles, and J. M. Warman, *Nature* **392**, 54 (1998).
- 138 B. J. Schwartz, T. Q. Nguyen, J. J. Wu, and S. H. Tolbert, *Synthetic Metals* **116**, 35 (2001).
- 139 P. J. Flory, *Journal of Chemical Physics* **13**, 453 (1945).
- 140 N. C. Cates, R. Gysel, Z. Beiley, C. E. Miller, M. F. Toney, M. Heeney, I. McCulloch, and M. D. McGehee, *Nano Lett* **9**, 4153 (2009).
- 141 N. C. Miller, E. Cho, M. J. N. Junk, R. Gysel, C. Risko, D. Kim, S. Sweetnam, C. E. Miller, L. J. Richter, R. J. Kline, M. Heeney, I. McCulloch, A. Amassian, D. Acevedo-Feliz, C. Knox, M. R. Hansen, D. Dudenko, B. F. Chmelka, M. F. Toney, J.-L. Brédas, and M. D. McGehee, *Advanced Materials* **24**, 6071 (2012).
- 142 N. C. Miller, E. Cho, R. Gysel, C. Risko, V. Coropceanu, C. E. Miller, S. Sweetnam, A. Sellinger, M. Heeney, I. McCulloch, J.-L. Brédas, M. F. Toney, and M. D. McGehee, *Advanced Energy Materials* **2**, 1208 (2012).
- 143 R. Koeppe and N. S. Sariciftci, *Photochemical & Photobiological Sciences* **5**, 1122 (2006).
- 144 A. Viterisi, F. Gispert-Guirado, J. W. Ryan, and E. Palomares, *Journal of Materials Chemistry* **22**, 15175 (2012).
- 145 Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. S. Ha, and M. Ree, *Nature Materials* **5**, 197 (2006).
- 146 T. M. Clarke, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant, *Advanced Functional Materials* **18**, 4029 (2008).
- 147 P. P. Khlyabich, B. Burkhart, A. E. Rudenko, and B. C. Thompson, *Polymer* **54**, 5267 (2013).
- 148 N. A. Cooling, X. Zhou, T. A. Sales, S. E. Sauer, S. J. Lind, K. C. Gordon, T. W. Jones, K. B. Burke, P. C. Dastoor, and W. J. Belcher, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **98**, 308 (2012).
- 149 S. Honda, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *Advanced Energy Materials* **1**, 588 (2011).
- 150 M. Stavytska-Barba, M. Salvador, A. Kulkarni, D. S. Ginger, and A. M. Kelley, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 20788 (2011).
- 151 P. P. Khlyabich, B. Burkhart, and B. C. Thompson, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 14534 (2011).
- 152 H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 3030 (2008).
- 153 X. M. Jiang, R. Osterbacka, O. Korovyanko, C. P. An, B. Horovitz, R. A. J. Janssen, and Z. V. Vardeny, *Advanced Functional Materials* **12**, 587 (2002).
- 154 I. W. Hwang, D. Moses, and A. J. Heeger, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 4350 (2008).
- 155 P. Kohn, S. Huettner, H. Komber, V. Senkovskyy, R. Tkachov, A. Kiriya, R. H. Friend, U. Steiner, W. T. S. Huck, J.-U. Sommer, and M. Sommer, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 4790 (2012).
- 156 M. Lax, *The Journal of Chemical Physics* **20**, 1752 (1952).

- 157 H.-C. Jankowiak, J. L. Stuber, and R. Berger, *The Journal of Chemical Physics*
158 **127** (2007).
- 159 P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Köhler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale,
160 H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Physical Review B* **67**, 064203 (2003).
- 161 M. A. Saidani, A. Benfredj, Z. B. Hamed, S. Romdhane, C. Ulbricht, D. A. M.
162 Egbe, and H. Bouchriha, *Synthetic Metals* **184**, 83 (2013).
- 163 S. Athanasopoulos, E. V. Emelianova, A. B. Walker, and D. Beljonne, *Physical*
164 *Review B* **80**, 195209 (2009).
- 165 D. Herrmann, S. Niesar, C. Scharsich, A. Köhler, M. Stutzmann, and E. Riedle,
166 *Journal of the American Chemical Society* **133**, 18220 (2011).
- 167 H. Mangold, A. A. Bakulin, I. A. Howard, C. Kastner, D. A. M. Egbe, H.
168 Hoppe, and F. Laquai, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2014).
- 169 F. Gao and O. Inganäs, *Physical Chemistry Chemical Physics* (2014).
- K. Tvingstedt, K. Vandewal, F. Zhang, and O. Inganäs, *The Journal of Physical*
Chemistry C **114**, 21824 (2010).
- S. Yoo, J. Kum, and S. Cho, *Nanoscale Research Letters* **6**, 545 (2011).
- J. M. Frost, M. A. Faist, and J. Nelson, *Advanced Materials* **22**, 4881 (2010).
- Z.-L. Guan, J. B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D. A. Fischer, Y.-L. Loo, and A.
Kahn, *Organic Electronics* **11**, 1779 (2010).
- M. Richter, D. Friedrich, and D. Schmeißer, *BioNanoScience* **2**, 59 (2012).
- C. R. Singh, M. Sommer, M. Himmerlich, A. Wicklein, S. Krischok, M.
Thelakkat, and H. Hoppe, *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters* **5**, 247
(2011).

Eigene Veröffentlichungen

In referierten Fachzeitschriften und Konferenzproceedings erschienen:

- [1] C. Kästner, D. K. Susarova, R. Jadhav, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, S. Rathgeber, P. A. Troshin, H. Hoppe, „Morphology evaluation of a polymer–fullerene bulk heterojunction ensemble generated by the fullerene derivatization”, *Journal of Material Chemistry* 22, 15987 (2012)
- [2] C. Kästner, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, H. Hoppe, „Polymer BHJ Solar Cell Performance Tuning by C60 Fullerene Derivative Alkyl Side-Chain Length”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 50, 1562 (2012)
- [3] Ö. Usluer, C. Kästner, M. Abbas, C. Ulbricht, V. Cimrova, A. Wild, E. Birckner, N. Tekin, N. S. Sariciftci, H. Hoppe, S. Rathgeber, D. A. M. Egbe, „Charge Carrier Mobility, Photovoltaic and Electroluminescent Properties of Anthracene-Based Conjugated Polymers Bearing Randomly Distributed Side Chains”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 50, 1562 (2012)
- [4] C. Kästner, S. Rathgeber, D. A. M. Egbe, H. Hoppe, „Improvement of photovoltaic performance by ternary blending of amorphous and semi-crystalline polymer analogues with PCBM”, *Journal of Material Chemistry A* 1, 3961 (2013)
- [5] C. Kästner, B. Muhsin, A. Wild, D. A. M. Egbe, S. Rathgeber, H. Hoppe, „Improved Phase Separation in Polymer Solar Cells by Solvent Blending”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 51, 868 (2013)
- [6] A. A. Popov, C. Kästner, M. Krause, L. Dunsch, „Carbon Cage Vibrations of M@C82 and M2@C2n (M = La, Ce; 2n = 72, 78, 80): The Role of the Metal Atoms”, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 22, 202 (2014)
- [7] H. Mangold, A. A. Bakulin, I. A. Howard, C. Kästner, D. A. M. Egbe, H. Hoppe, F. Laquai, „Control of charge generation and recombination in ternary polymer/polymer:fullerene photovoltaic blends using amorphous and semi-crystalline copolymers as donors”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 20329 (2014)
- [8] G. Adam, T. Yohannes, M. White, A. Montaigne, C. Ulbricht, E. Birckner, S. Rathgeber, C. Kästner, H. Hoppe, N. S. Sariciftci, D. A. M. Egbe, „Effect of Varying Thiophene Units on Charge-Transport and Photovoltaic Properties of Poly(phenylene ethynylene)- alt -poly(phenylene vinylene) Polymers“, *Macromolecular Chemistry and Physics* 215, 1473 (2014)

- [9] C. Kästner, X. Jiao, D. A. M. Egbe, H. W. Ade, H. Hoppe, „Correlating domain purity with charge carrier mobility in bulk heterojunction polymer solar cells”, Proceedings of the SPIE- The International Society for Optical Engineering 9184, Organic Photovoltaics XV, DOI: 10.1117/12.2062089 (2014)

Posterbeiträge auf internationalen Fachkonferenzen:

- [1] TPE 14, Ilmenau 2014
„Polymer aggregation control in polymer:PCBM bulk heterojunctions adapted from solution”
- [2] MRS Spring Meeting, San Francisco 2014
„Polymer aggregation control in polymer:PCBM bulk heterojunctions adapted from solution”
- [3] E-MRS Spring Meeting, Straßburg 2013
„Polymer solar cell performance tuning by C₆₀ fullerene derivative alkyl side-chain length”
„Performance improvement of polymer solar cells by ternary blending of amorphous and semi-crystalline polymer analogues with PCBM”
- [4] MRS Fall Meeting, Boston 2012
„Polymer solar cell performance tuning by C₆₀ fullerene derivative alkyl side-chain length”
„Performance improvement of polymer solar cells by ternary blending of amorphous and semi-crystalline polymer analogues with PCBM”

Danksagung

Zuallererst möchte ich meinen beiden Betreuern an der TU Ilmenau, Prof. Gerhard Gobsch und Dr. Harald Hoppe, danken, dass sie mir während meiner Zeit als Doktorand mit Rat und Tat zur Seite standen, neue Denkrichtungen und Lösungsansätze aufgezeigt haben, stets ein offenes Ohr für Fragen und Probleme hatten und sich nicht zuletzt um eine ausreichende Finanzierung gekümmert haben. In diesem Zusammenhang sei die Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP1355 der *Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG* zu Beginn meiner Promotion als auch die finanzielle Unterstützung durch die *Thüringer Landesgraduiertenschule für Photovoltaik PhotoGrad* zum Ende meiner Promotion genannt.

Allen anderen Mitarbeitern des Fachgebiets Experimentalphysik I möchte ich dafür danken, dass sie alle direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei es durch wissenschaftliche Diskussionen oder der Hilfe bei experimentellen Aufbauten und Arbeiten, sowie arbeitsgruppeninternen Kooperationen oder durch das Schaffen eines insgesamt positiven Arbeitsklimas. Hier seien insbesondere erwähnt: Dr. Burhan Muhsin für die Hilfe bei der Solarzellpräparation, Marco Seeland für die Matlab-Programmierung, Julia Preiß für die Zurverfügungstellung des Mathematica-Codes zur Berechnung der Schwingungsprogression, sowie Dr. Rolf Ötting für die weitergehende Mathematica-Programmierung.

Besonderer Dank gilt auch Dr. Wichard J. D. Beenken, der immer einen guten Rat zum wissenschaftlichen Verständnis parat hatte.

Des Weiteren danke ich Tilo Nicolai für verwaltungstechnische Zuarbeiten und „gute Unterhaltung“.

Außerdem möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Kollegen und Kooperationspartnern außerhalb der TU Ilmenau bedanken: Dr. Daniel A. M. Egbe, Dr. Christoph Ulbricht und Dr. Özlem Usluer vom Linzer Institut für Organische Solarzellen für die Polymersynthese, Dr. Pavel A. Troshin und Dr. Diana K. Susarova vom Institut für Probleme der chemischen Physik der russischen Akademie der Wissenschaften für die Synthese der Fullerenderivate und die Hilfe bei der Präparation von Solarzellen sowie Prof. Silke Rathgeber von der Universität Koblenz-Landau für die GiWAXS-Messungen.

Ich danke weiterhin Dr. Frédéric Laquai, Dr. Hannah Mangold und Dr. Ian A. Howard vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz für die transienten Absorptions-

messungen sowie Dr. Artem A. Bakulin vom AMOLF Amsterdam für pump-push-photocurrent-Messungen. Xuechen Jiao und Prof. Harald W. Ade von der North Carolina State University danke ich für die resonant Soft X-ray Scattering-Messungen.